This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rötimeyerstr. 22

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXLIII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1867.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXVII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1867.

Chemistry Lib.

QD 1
J8
. V.143-144

CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des CXLIII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber Constitution und Zusammensetzung der organischen Säuren, die neben O und H 3 Atome C enthalten; von Dr. H. Wichelhaus 1

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium der Gewerbeacademie zu Berlin :

VII. Ueber die Hypogäsäure; von Hermann Schröder 22

VIII. Ueber einige Derivate der Erucasäure; von Otto Haufsknecht 40

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe

XLV. Ueber Oxyphenylendisulfonsäure; von Dr. C. Weinhold 58

XLVI. Ueber Aetherschwefelsäuren und ätherschweflige Säuren; von H. Kolbe 64

XLVII. Ueber die der Aethylschwefelsäure isomere ätherschweflige Säure; von Dr. R. Warlitz . . . 72

Untersuchungen über das Benzylchlorür; von Ch. Lauth und E. Grimaux 79

M644336

Seite

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Maulbeerblätter in besonderer Beziehung auf die Seidenraupen-Krankheit; von Dr. E. Reichenbach 83

Ueber die Einwirkung des Kaliums auf die Kohlenwasserstoffe; von M. Berthelot 97

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:

41) Ueber Sulfochlorbenzolsäure und einige Derivate derselben; nach Untersuchungen von Robert Otto und Ludwig Brummer mitgetheilt von Robert Otto 100

Ueber das Siliciumchloroform und dessen Derivate; von C. Friedel und A. Ladenburg 118

Zweites Heft.

Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheer-Kreosot; von E. von Gorup-Besanez 129

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe:

XLVIII. Ueber die Salze der Phenyloxydschwefelsäure; von Emil Menzner 175

XLIX. Ueber Phenylsäure und einige Abkömmlinge derselben; von Dr. Glutz 181

L. Einfache Darstellung der Chlorsalylsäure; von Demselben 194

LI. Ueber Oxyäthylendisulfonsäure und eine neue Bildung der Isäthionsäure; von Dr. Theodor Meves 196

LII. Untersuchung einiger Salze der Cyanessigsäure; von Demselben 201

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:

42) Ueber die bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure und ihrer Homologen auftretenden Nebenproducte; von Robert Otto 205

Seite

43) Notiz über die Darstellung von Sulfobenzolcyanür; von Demselben 228

Ueber Isomerieen der aromatischen Säuren; von H. Hübner, J. Ohly und O. Philipp 230

Drittes Heft.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe:

LIII. Ueber Phtalschwefelsäure; von O. Loew 257

LIV. Ueber Phenylendiäthylaceton und Aethylendiäthylaceton; von Dr. G. Wischin 259

LV. Ueber Schwefligsäurecyanid und andere Zersetzungsproducte des Schwefligsäurechlorids; von Dr. Fr. Gauhe 263

Ueber die brom- und chlorhaltigen Verbindungen des Cetens und die Derivate derselben; von J. J. Chydenius 267

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck:

Ueber einige Gerbsäuren:

III. Chinagerbsäure; von O. Rembold 270

IV. Chinovagerbsäure 273

V. Ratanhiagerbsäure; von A. Grabowski 274

VI. Filixgerbsäure; von G. Malin 276

VII. Filixsäure; von A. Grabowski 279

VIII. Gerbsäure der Granatwurzelrinde; von O. Rembold 285

Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze; von H. Hlasiwetz 290

Chlorigsäure-Anhydrid und Benzol; von L. Carius 315

Ueber einige neue Derivate des Valerylens; von E. Reboul . . 321

Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure; von Carl Glaser 325

Ueber die Umwandlung der einfach-gebromten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} in die Ketone der Fettsäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt; von Eduard Linnemann 347

Seite

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle :

17. Ueber phosphorsaures Zinkoxyd und phosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak; von W. Heintz 356

Eine neue Bildungsweise der Viridinsäure; von Otakar Cech . 366

Ueber den Chrysamminsäureäther; von J. Stenhouse 367

Ueber das Verhalten des Toluols gegen Brom; von F. Beilstein 369

Ueber die Polymeren des Valerylens; von E. Reboul 372

Notiz über das Kupferhypersulfidammonium; von A. Gescher 375

Verfahren zur Scheidung rechtsdrehend- und linksdrehend-weinsaurer Salze; nach Gernez 376

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIII. Bandes erstes Heft.

Ueber Constitution und Zusammensetzung der organischen Säuren, die neben O und H 3 Atome C enthalten;

von Dr. *H. Wichelhaus.*

Das Aufstellen homologer Reihen, insbesondere das Studium von Reihen organischer Säuren, die von einander um CH_2 abweichen, hat in neuerer Zeit viele bedeutende Chemiker beschäftigt. Die Beziehungen zwischen Säuren desselben Kohlenstoffgehaltes sind immer nur vereinzelt erwähnt; eine übersichtliche Zusammenstellung der sämmtlichen Säuren desselben Kohlenstoffgehaltes in der Weise, dafs aus der Constitution und den Beziehungen der einzelnen Glieder der Zusammenhang der ganzen Klasse hervorleuchte, ist nicht versucht worden.

Dennoch ist eine Betrachtung der letzteren Art bei dem ...eutigen Stande der chemischen Kenntnisse nicht weniger ...öglich, als die der ersteren.

In der That ergiebt sie sich für die beiden ersten Klassen ...rganischer Säuren, derjenigen, die nur 1, und derjenigen, 2 At. Kohlenstoff neben Sauerstoff und Wasserstoff im ...iecul enthalten, beinahe von selbst.

Nachdem nämlich Debus gezeigt hat, dafs die Glyoxylsäure, die Perkin und Duppa aus Bibromessigsäure erhalten zu haben meinten, nicht existire, besteht die letztere der beiden Klassen nur noch aus 4 Säuren, deren Constitution vollkommen klar ist und die auch in Betreff ihres Zusammenhangs nicht mehr Zweifel übrig lassen, als die beiden Säuren der ersten Klasse: Ameisensäure und Kohlensäure. Glycolsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure können als Derivate der Essigsäure angesehen werden, daraus entstanden durch Substitution der in der Methylgruppe enthaltenen Wasserstoffatome durch Hydroxyl und Sauerstoff.

Weit zahlreicher sind nun die Säuren von 3 At. Kohlenstoff: 9 sind bisher bekannt, und eine zehnte wird im Folgenden beschrieben werden. Die gröfsere Mannigfaltigkeit dieser dritten Klasse liegt nicht nur in der höheren Anzahl der Kohlenstoffatome, sondern noch ferner darin begründet, dafs die Möglichkeit von Isomerieen hinzutritt, selbst dann, wenn man die 3 C-Atome immer in einfachster Weise sämmtlich untereinander verbunden annimmt.

Diese letztere Voraussetzung schliefst noch bei der zweiten Klasse die Isomerie aus*): denn wenn das zweite C-Atom mit der Carboxylgruppe CO.OH überhaupt in directer Verbindung ist, so mufs die Art und Weise der Verbindung stets dieselbe sein und die drei freien Verwandtschaftseinheiten desselben sind gleichwerthig.

Sind dagegen 2 C-Atome in Verbindung mit der monovalenten Gruppe CO.OH, so mufs nothwendig eins derselben doppelt gebunden sein: die noch freien Verwandtschaftseinheiten desselben sind in Folge dessen verschieden von denen des nur einfach gebundenen und die Isomerie wird möglich.

*) Das Isomere der Essigsäure ist, wenn es überhaupt existirt, keine Säure mehr, sondern steht in der Mitte zwischen Alkohol und Aldehyd: $CO.H - CH_2.OH$.

Obwohl nun dieser Umstand nicht wenig dazu beiträgt, die Klasse der Säuren von 3 At. Kohlenstoff zu vergröfsern, giebt er andrerseits die besten Fingerzeige für die Feststellung der Constitution einzelner Glieder. Es wird in der That unzweifelhaft erscheinen, dafs auch diese Klasse unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte aufgefafst werden könne, wenn man einige Thatsachen noch mit in Betracht zieht, die ich voranschicke.

1) *Isomerie der Chlorpropionsäuren.*

Aus Glycerinsäure entsteht, wie früher*) gezeigt wurde, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid Chlorpropionsäure. Es mufste von vorn herein zweifelhaft erscheinen, ob diese letztere Säure identisch sei mit der aus Milchsäure erhaltenen, die von Wurtz und nachher von Ulrich untersucht worden ist. Eine genauere Vergleichung der beiden Säuren hat nun ergeben, dafs diefs in der That nicht der Fall ist, sondern dafs wir es mit einer sehr deutlich ausgeprägten Isomerie zu thun haben.

Betreffs der Darstellung der Chlorpropionsäure aus Glycerinsäure sei noch Folgendes bemerkt: Man kann statt der Glycerinsäure selbst eben so gut ein Salz, z. B. das Bleisalz anwenden; nur darf man das Product der Reaction, die sich gleich nach dem Mengen mit 3 Aeq. PCl_5 von selbst einleitet und durch Digeriren und Schütteln zu Ende geführt wird, nicht in dem Destillat, sondern in dem Rückstand suchen: das gebildete Chlorid ist krystallinisch. Man destillirt zweckmäfsig die Hauptmenge des entstandenen Phosphoroxychlorids ab, läfst zu dem Rückstande in einer Retorte, die mit aufsteigendem Kühler verbunden ist, allmälig absoluten Alkohol fliefsen, filtrirt von dem phosphorsauren Blei ab und überläfst die Lösung des Säure-Aethers in Alkohol etwa

*) Diese Annalen CXXXV, 248.

24 Stunden sich selbst, wobei sich immer noch Salzsäure entwickelt.

Nachher wird der Chlorpropionsäure-Aether durch Salzlösung ausgefällt, mehrmals mit Wasser geschüttelt, um die beigemengten Phosphorsäure-Aether zu entfernen, getrocknet und rectificirt. Durch Barythydrat stellt man daraus das Barytsalz und daraus durch Schwefelsäure die freie Säure dar, die der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen wird.

Nennen wir nun die aus Milchsäure auf demselben Wege erhaltene Säure α Chlorpropionsäure, die aus Glycerinsäure β Chlorpropionsäure und stellen die Verschiedenheiten des Verhaltens zusammen :

Das Chlorid der α Säure ist flüssig, das von β krystallinisch. Der Aether der α Säure siedet bei 144°; den Siedepunkt von β gab ich früher (a. a. O.) zu 151° an: er liegt zwischen 150 und 160°, also jedenfalls höher, wie der erstere.

Das Barytsalz von α erleidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade Zersetzung : es bildet sich Milchsäure, ebenso wie aus dem Silbersalze, mit grofser Leichtigkeit, nach der Gleichung :

$$(C_3H_4ClO_2)_2Ba + 2\ H_2O = BaCl_2 + 2\ C_3H_6O_3.$$

Die β Chlorpropionsäure ist nicht so leicht zersetzbar : ihr Baryumsalz kann ohne Veränderung auf dem Wasserbade zur Krystallisation gebracht werden. Man erhält es in glänzenden Schuppen und Blättchen, die in Wasser leicht löslich und von dem ersteren Salze kaum zu unterscheiden sind.

Ein fernerer Unterschied aber zeigt sich in den beiden freien Säuren : die α Chlorpropionsäure bleibt als ein dicker Syrup zurück, der einen scharfen, zugleich an Milchsäure erinnernden Geruch besitzt und auch beim Abkühlen nicht krystallisirt : beim Verdunsten der ätherischen Lösung der

β Säure bleiben faserige, büschelförmige Krystalle, die dem Kreosot ähnlich riechen und sehr flüchtig sind : sie schmelzen bei 65°.

Wenn hiernach die Isomerie der beiden Säuren unzweifelhaft ist, so tritt dieselbe am Interessantesten hervor in den Producten, die durch Behandeln mit Silberoxyd aus denselben erhalten werden.

Die α Chlorpropionsäure erzeugt bei dieser Behandlung, wie bekannt, mit grofser Leichtigkeit Milchsäure, nach der oben bei dem Baryumsalz aufgestellten Gleichung. Die β Säure wird dagegen nur schwierig von demselben Reagens angegriffen : es bildet sich zwar schon in der Kälte etwas Chlorsilber, doch enthält die Lösung nach längerer Behandlung immer noch Chlor, das ihr nur durch Kochen mit einem grofsen Ueberschufs von Silberoxyd völlig entzogen werden kann. Dabei überzieht sich das Gefäfs mit einem glänzenden Silberspiegel und scheidet sich viel metallisches Silber aus : es findet neben der Ersetzung des Chlors durch Hydroxyl gleichzeitig Oxydation statt und das Resultat ist eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_4O_4$, die gleich näher beschrieben werden soll.

Die α Chlorpropionsäure wurde zur Vergleichung in derselben Weise behandelt : ebenfalls mit einem grofsen Ueberschufs von Silberoxyd längere Zeit gekocht. So bildet sich unter ähnlichen Erscheinungen ein Silbersalz, das in langen weichen Nadeln von dem Aussehen des essigsauren Silbers krystallisirte und alle Eigenschaften des letzteren Salzes besafs.

1) 0,1897 Grm. dieses Salzes, bei 100° getrocknet, hinterliefsen beim Glühen 0,1222 Ag.

2) 0,1333 Grm. gaben 0,1097 AgCl und 0,0047 Ag.

Daraus berechnen sich 64,41 pC. Ag und 65,41 pC. Ag. $C_2H_3AgO_2$ enthält 64,67 pC. Ag. Der zu hohe Silbergehalt in der zweiten Bestimmnng erklärt sich aus der Beimengung

von etwas ameisensaurem Silber, und die Spaltung der α Chlorpropionsäure unter dem Einflufs des oxydirenden Silberoxyds ist dann vollkommen gleich derjenigen der gewöhnlichen Milchsäure bei Einwirkung oxydirender Agentien, die kürzlich Dossios*) beobachtet hat: es entstehen Essigsäure und Ameisensäure.

Um sich nun Rechenschaft von dem Grunde der Isomerie beider Chlorpropionsäuren zu geben, genügt es, einen Blick auf die aufgelöste Formel der Propionsäure: $CH_3-CH_2-CO.OH$ zu werfen. Isomere Propionsäuren sind nicht denkbar, wohl aber isomere Substitutionsproducte, nämlich: $CH_3-CHCl-CO.OH$ und $CH_2Cl-CH_2-CO.OH$.

Die erstere dieser beiden Formeln kommt ohne Zweifel der aus Milchsäure dargestellten und wiederum Milchsäure regenerirenden Säure zu; die derselben entsprechende Brompropionsäure wird, wie neulich Buff**) gezeigt hat, auch durch directe Substitution aus Propionsäure erhalten, weshalb sie α Chlorpropionsäure genannt wurde.

Die β Säure zeigt durch ihr ganzes Verhalten, dafs das Chlor in derselben fester gebunden ist, und das ist nach allen Analogieen dann der Fall, wenn die Substitution in der Gruppe stattgefunden hat, deren Kohlenstoffatom nur einfach gebunden ist. Die Formel der aus Glycerinsäure erhaltenen Chlorpropionsäure ist demnach: $CH_2Cl-CH_2-CO.OH$.

Die Existenz dieser Isomerie liefert einen Beweis für die Richtigkeit der Formeln, die Dossios (a. a. O.) für die Gährungs- und die Fleisch-Milchsäure aufgestellt hat, und ich glaube nicht, dafs man die eine dieser beiden Säuren Propion-Milchsäure nennen darf (Buff, a. a. O.). Denn von der Propionsäure deriviren beide:

$CH_3-CH.OH-CO.OH$ und $CH_2.OH-CH_2-CO.OH$.

*) Zeitschrift für Chemie, N. F. II, 449.

**) Diese Annalen CXL, 168.

2) *Neue Säure* $C_3H_4O_4$.

Durch längeres Kochen mit grofsem Ueberschufs von Silberoxyd wird in der β Chlorpropionsäure das Chlor durch Hydroxyl ersetzt, indem gleichzeitig Oxydation stattfindet.

Man digerirt zweckmäfsig in einem Kolben, der mit aufsteigendem Kühler verbunden ist, und prüft zuweilen, ob in der Lösung beim Behandeln mit Natriumamalgam noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht. Wenn diefs nicht mehr der Fall ist, wird filtrirt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft : das Silbersalz erleidet hierbei nur sehr geringe Zersetzung; auch erträgt es das Licht ziemlich gut. Es krystallisirt in büschelförmig gruppirten, glänzenden Nadeln von stahlgrauer Farbe und kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden.

Beim Glühen hinterläfst es, indem saure Dämpfe entweichen, in Salpetersäure unlösliches Kohlensilber.

Folgende Resultate wurden bei der Analyse erhalten :

1) 0,4109 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2651 AgCl und 0,0094 Ag.
2) 0,4459 Grm. gaben 0,2920 AgCl und 0,0070 Ag.
3) 0,3287 Grm. gaben 0,0358 H_2O und 0,2010 CO_2.

Berechnet für $C_3H_3AgO_4$			gefunden		
			1)	2)	3)
C_3	36	17,06	—	—	16,67
H_3	3	1,42	—	—	1,20
Ag	108	51,18	50,83	50,84	—
O_4	64	30,34	—	—	—

Die Entstehung der Säure aus β Chlorpropionsäure wird veranschaulicht durch die Gleichung :

$$C_3H_5ClO_2 + 3Ag_2O = C_3H_3AgO_4 + AgCl + 2\,Ag_2 + H_2O.$$

Die empirische Formel $C_3H_4O_4$ kommt gleichzeitig der Malonsäure zu; wir haben es daher hier wieder mit einer Isomerie zu thun. Das malonsaure Silber ist in Wasser unlöslich und die Säure ist zweibasisch. Die neue Säure enthält nur 1 durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom; da

aber nach ihrer Entstehung aus Chlorpropionsäure ein zweites Hydroxyl in ihr angenommen werden mufs, so werden wir auf die Formel: CH_2.OH-CO-CO.OH geführt. Sie entsteht aus der β Chlorpropionsäure: CH_2Cl-CH_2-CO.OH, indem Cl durch OH und gleichzeitig die beiden H-Atome der mittleren Gruppe durch O ersetzt werden.

Die aufgelöste Formel der Malonsäure ist CO.OH-CH_2-CO.OH und die Isomerie der beiden Säuren beruht auf der verschiedenen Stellung des vierten Sauerstoffatomes: in dem einen Falle haben wir zweimal die Carboxylgruppe CO.OH, verbunden durch CH_2, das heifst eine zweibasische Säure, in dem andern Falle ist das Mittelglied CH_2 durch Oxydation in CO übergegangen, und mit demselben verbunden ist einerseits CH_2-OH, andererseits CO.OH, so dafs die Säure eine einbasisch-zweiatomige genannt werden kann: sie enthält mit der Carboxylgruppe verbunden den Rest CH_2.OH-CO. Da nun CH_3-CO Acetyl genannt wird, CH_2.OH-CO also Acetoxyl ist, so schlage ich für die Säure den Namen Carbacetoxylsäure*) vor.

CO.OH	CH_2.OH
CH_2	CO
CO.OH	CO.OH.
Malonsäure	Carbacetoxylsäure.

Es ist bemerkenswerth, dafs diese beiden isomeren Säuren durch Oxydationsprocesse aus zwei andern erhalten werden, deren Constitution als vollkommen analog anzusehen ist.

Dossios hat die Malonsäure aus Fleischmilchsäure erhalten und diese letztere Säure entspricht, wie schon be-

*) Der Name ist analog gebildet, wie Carballylsäure; welchen letzteren ich früher (diese Ann. CXXXII, 61) für die aus Aconitsäure erhaltene Säure nach Kekulé's Vorgang annahm. Simpson hat denselben nachher (das. CXXXVI, 273) in Tricarballylsäure umgewandelt. In der That ist der letztere Name noch bezeichnender, weil in der Säure die Gruppe C_3H_5 (Allyl) trivalent auftritt.

merkt, der β Chlorpropionsäure; ja es ist bestimmt vorauszusehen, dafs sie daraus erhalten werden kann, wenn es gelingt, die gleichzeitige Oxydation zu vermeiden. Die Schwierigkeit, diese Substitution des Halogens durch Hydroxyl glatt zu Stande zu bringen, liegt noch bei einer dritten Säure vor, die der Fleischmilchsäure und der β Chlorpropionsäure an die Seite zu setzen ist, nämlich der aus Glycerinsäure gebildeten Jodpropionsäure. Moldenhauer*) hat jedoch aus der Hydracrylsäure, die zunächst aus dieser Jodpropionsäure entsteht, durch weiteres Behandeln mit Silberoxyd ein Salz von der Zusammensetzung des milchsauren Silbers erhalten. Da nun aber das Silbersalz keinerlei Entscheidung giebt, welche von beiden Milchsäuren entstanden sei, so ist dieses Salz höchst wahrscheinlich fleischmilchsaures Silber gewesen.

Wir sehen also bei drei Säuren, deren Analogie der Constitution die Nebeneinanderstellung der Formeln :

$CH_2.OH$	$CH_2.Cl$	$CH_2.J$
CH_2	CH_2	CH_2
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.CH$
Fleischmilchsäure	b Chlorpropionsäure	Jodpropionsäure (aus Glycerinsäure)

am Besten zeigt, die Oxydation resp. die Einwirkung oxydirender Agentien verschiedene Wege einschlagen, was nur auf den Einflufs geschoben werden kann, den das Vorhandensein der Gruppe OH in einem Fall, der Elemente Cl und J in den anderen Fällen ausübt.

Die Carbacetoxylsäure, durch Schwefelwasserstoff aus dem Silbersalze abgeschieden und durch Schütteln mit Aether der wässerigen Lösung entzogen, ist flüssig : sie bleibt als ein dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup zurück, der den Geruch der niederen Fettsäuren hat und schwach gelblich gefärbt ist.

---

*) Diese Annalen CXXXI, 328.

Die Salze der Säure krystallisiren im Allgemeinen gut; am Besten das Silbersalz, wie bereits erwähnt.

Durch Neutralisiren mit Barythydrat erhält man das Baryumsalz, das beim Eindampfen zunächst einen Syrup hinterläfst, dann aber zu kugeligen Krystall-Aggregaten erstarrt. Das Zinksalz bildet glänzende Schuppen; das Bleisalz, das nur schwierig krystallisirt, Krusten.

Auch das Ammoniaksalz ist krystallinisch, aber zerfliefslich.

Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff wird die Carbacetoxylsäure wieder in Glycerinsäure übergeführt; durch langsame Oxydation hoffe ich Mesoxalsäure daraus zu erhalten.

3) *Einwirkung des Broms auf Milchsäure und Glycerinsäure.*

Es ist bisher angenommen worden und namentlich Kolbe hat es ausgesprochen*), dafs Milchsäure und Glycerinsäure in naher Beziehung zu einander stehen und dafs die letztere aus der ersteren erhalten werden könne. Die Entscheidung, ob diefs letztere möglich sei, mufste die Einwirkung des Broms auf Milchsäure geben : wenn sich Brom in die Milchsäure einführen und nachher durch Hydroxyl ersetzen liefs, mufste Glycerinsäure oder eine isomere Säure entstehen.

Milchsäure wurde in etwas Aether gelöst und mit 2 Aeq. Brom versetzt; sobald etwas über die Hälfte des Broms zugesetzt ist, beginnt eine heftige Einwirkung, die durch Abkühlen gemäfsigt werden mufs. Nachdem so die ganze Menge zugesetzt ist, wird das Gemenge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler auf dem Wasserbade digerirt : es

*) Diese Ann. CIX, 265.

entweichen Ströme von Bromwasserstoff und die Reaction vollendet sich langsam. Beim Abkühlen der Masse, zeigt sich die Bildung von Krystallen; durch Wasser läfst sich ein dickes öliges Liquidum fällen, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt, und beim Liegen an der Luft setzt die Masse ebenfalls eine reichliche Krystallisation ab, unter fernerem Entweichen von Bromwasserstoff.

Diese krystallinische Substanz reagirt neutral, enthält viel Brom und ist in Aether sehr löslich, aus welcher Lösung sie in prachtvollen, weifsen, rhombischen Säulen erhalten wird, die zugespitzt sind und von der Seite beinahe sechseckig erscheinen. Sie schmilzt bei 83 bis 85° und erstarrt wieder gegen 70°. Ihr Geruch ist angenehm aromatisch.

Folgende Resultate der Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden erhalten :

1) 0,4386 Grm. gaben 0,2969 CO_2 und 0,0629 H_2O
2) 0,5229 Grm. „ 0,3322 CO_2 und 0,0759 H_2O
3) 0,2128 Grm. „ 0,3360 AgBr und 0,0028 Ag
4) 0,3061 Grm. „ 0,4833 AgBr und 0,0036 Ag.

Daraus berechnen sich die Procentsätze von

	1)	2)	3)	4)
C	18,45	17,66	—	—
H	1,59	1,63	—	—
Br	—	—	68,09	68,01

Die einfachsten Verhältnisse, die sich daraus ableiten, sind: $C_{1,5}H_{1,5}Br_{0,85}$. Offenbar enthält die Substanz auch Sauerstoff und hat eine höhere Moleculargröfse, als die Milchsäure, aus der sie entsteht. Es ist mir noch nicht gelungen, über ihre wahre Formel ins Reine zu kommen. Das Brom ist ziemlich fest darin gebunden : Kalilauge wirkt in der Kälte nicht ein, und nach langem Erhitzen mit essigsaurem Kalium in zugeschmolzenen Röhren war der gröfste Theil der Substanz unverändert. Silberoxyd dagegen und essigsaures Silber wirken unter Ausscheidung von AgBr ein, sowie denn auch durch Natrium-Amalgam das Brom eliminirt

wird. Die so gebildeten Producte erhält man aber schwer in genügenden Mengen, weil sie in Wasser löslich und schwierig daraus abzuscheiden sind. Ich werde die Untersuchung des Körpers fortsetzen.

Nachdem diese neutral reagirende Substanz ausgefällt ist, bleibt eine Säure in Lösung, die durch Schütteln mit Aether in ziemlich bedeutender Menge daraus zu gewinnen war. Der stechende Geruch und die heftige Wirkung auf die Schleimhäute liefs sie für ein Bromsubstitutionsproduct der Milchsäure halten, zumal da sie an und für sich keinen, nach dem Behandeln mit Natriumamalgam einen reichlichen Niederschlag in Silbernitratlösung erzeugte. Durch Digeriren mi überschüssigem Silberoxyd wurde unter Ausscheidung von AgBr ein in glänzenden Krusten krystallisirendes Silbersalz erhalten, welches 55 pC. Ag enthielt, daher kein glycerinsaures, wohl aber brenztraubensaures Silber sein konnte. Das letztere Salz enthält 55,38 pC. Ag und die Entstehung der Brenztraubensäure war die andere Möglichkeit des Verlaufes, wenn durch Einwirkung des Broms Brommilchsäure gebildet und daraus durch Silberoxyd HBr entnommen wurde.

Doch hat eine genauere Untersuchung und die Verbrennung gezeigt, dafs das Salz nichts anderes als milchsaures Silber war :

1) 0,3450 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,2327 CO_2 und 0,0898 Ag.
2) 0,4911 Grm. gaben 0,3443 AgCl und 0,0078 Ag.

berechnet für milchsaures Silber		gefunden	berechnet für brenztraubens. Silber	
C_3	18,27	18,39	18,46	C_3
H_5	2,53	2,92	1,53	H_3
Ag	54,82	54,34	55,38	Ag
O_3	—	—	—	O_3

Es wird also auf diesem Wege keine Glycerinsäure — überhaupt keine andere Säure — aus Milchsäure erhalten;

die Einwirkung des Broms führt zu einem gebromten neutralen Körper, zu dessen Bildung mehr als 2 Aeq. Brom erfordert werden.

In derselben Weise, wie Milchsäure, wurde nun auch Glycerinsäure der Einwirkung des Broms unterworfen : beim Erwärmen der in Aether gelösten Säure mit 2 Aeq. Br auf dem Wasserbade entweichen nur Spuren von Bromwasserstoff; eine eigentliche Reaction findet nicht statt ; es wurden geringe Mengen einer bromhaltigen Substanz abgeschieden, die aber wohl nur von Verunreinigungen der Glycerinsäure herrührten ; das durch Neutralisiren mit kohlensaurem Blei erhaltene Salz hatte die Zusammensetzung des glycerinsauren Bleies, so dafs auch keine Addition von Brom angenommen werden kann.

Es wurde dann noch Glycerinsäure mit 2 Aeq. Br und etwas Aether in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden über 100° erhitzt; so findet Einwirkung statt : die Bromdämpfe verschwinden aus dem oberen Theil der Röhre, die Masse wird dick und die Röhren öffnen sich unter bedeutendem Druck. Das entweichende Gas ist aber nicht Bromwasserstoff, sondern Kohlensäure. Es findet also nicht die Bildung einer substituirten Glycerinsäure statt, sondern vielmehr Zerstörung der letzteren.

4) *Constitution der Brenztraubensäure.*

Ueber die Constitution der Brenztraubensäure sind bereits mehrere Ansichten aufgestellt worden, für die die thatsächliche Begründung bis heute fehlt.

Kolbe*) sieht sie als Oxyacrylcäure an und giebt ihr die Formel $HO.C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2]\ O$; dieselbe Ansicht hat

*) Lehrbuch II, 521.

Wislicenus*) zu begründen gesucht, obwohl die Darstellung der Acrylsäure aus Brenztraubensäure nicht gelang und die Bildung der Milchsäure nicht als entscheidend angesehen werden kann.

Debus, der ebenfalls die Ueberführung in Milchsäure bewirkt hat**), sieht sie als der Glyoxalsäure homolog an, während Kekulé***) eine nahe Beziehung zwischen Brenztraubensäure und Propionsäure in dem Sinne vermuthet, dafs 2 H-Atome der letzteren in der ersteren durch 1 O-Atom ersetzt seien.

Es schien hiernach vor Allem wichtig, zu entscheiden, ob die Brenztraubensäure alkoholische H-Atome enthalte, mit anderen Worten eine Oxysäure sei, oder nicht. Eben so sicher, wie die Einwirkung von Chloracetyl, führt die von Phosphorsuperchlorid zu dieser Entscheidung. Denn durch das letztere Reagens werden in organischen Säuren sämmtliche Hydroxyle durch Cl ersetzt und bei nachheriger Behandlung mit Wasser nur diejenigen restituirt, welche an die Gruppe CO gebunden, mit anderen Worten in Carboxyl-Gruppen enthalten waren: aus Oxysäuren entstehen daher gechlorte Säuren, während die Säuren, die keine alkoholischen H-Atome enthalten, als solche regenerirt werden.

Brenztraubensäure vom Siedepunkt 165 bis 170°, die durch Destillation von Weinsäure in einer kupfernen Retorte bei starker Hitze und nachheriger Rectification dargestellt war †),

---

*) Diese Annalen CXXVI, 229.

**) Daselbst CXXVII, 336.

***) Lehrbuch II, 213.

†) Die Vorschriften der meisten Lehrbücher, welche betonen, dafs die Weinsäure nur ganz allmählig bis 200° und nicht über 220° erhitzt werden solle, führen zu unverhältnifsmäfsig geringer Ausbeute, während sich in der That sehr beträchtliche Mengen von Brenztraubensäure bilden und es nur stärkeren Erhitzens bedarf, um sie überzudestilliren.

wurde allmälig mit Phosphorsuperchlorid im Ueberschufs versetzt und nachdem sich Phosphoroxychlorid gebildet einige Zeit damit gekocht, das flüssige Product nach dem Erkalten in eine gröfsere Menge Wasser eingetragen und der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Aether die organische Säure entzogen. Dieselbe blieb als ein gelblicher Syrup zurück, enthielt kein Chlor und wurde durch Zusatz von Silberoxyd in ein Salz übergeführt, das die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des durch Kochen veränderten brenztraubensauren Silbers besafs.

Die Brenztraubensäure enthält also keinen alkoholischen Wasserstoff, sondern gehört in die Klasse der Säuren, die normale Chloride erzeugen und durch Wasser aus den letzteren regenerirt werden.

Die Ansicht von Kolbe und von Wislicenus, dafs dieselbe Oxyacrylsäure sei, scheint daher nicht mehr annehmbar.

Zieht man nun in Betracht, dafs die Brenztraubensäure durch Aufnahme von 2 H in gewöhnliche Milchsäure (Wislicenus) übergeht (in welcher Reaction doch kaum eine Deplacirung des dritten Sauerstoffatoms, welches in beiden Säuren enthalten ist, angenommen werden kann), so ergiebt sich als natürlichste Constitutionsformel derselben : CH_3-CO-CO.OH.

Das dritte Sauerstoffatom nimmt in dieser Formel dieselbe Stelle ein, wie in der der Milchsäure, ist aber nicht, wie in der Milchsäure, nur einseitig als Hydroxyl, sondern vollständig an das mittlere Kohlenstoffatom gebunden. Die Bildung der Milchsäure durch ein reducirendes Agens aus Brenztraubensäure hat in der That nichts Wunderbares, wenn man sich die Analogie vergegenwärtigt, die in der Umwandlung des Acetons zu einem Alkohol liegt :

$$\underset{\text{(Brenztraubensäure)}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CO.OH} + H_2 = \underset{\text{(Milchsäure)}}{CH_3\text{-}CH.OH\text{-}CO.OH}$$

ebenso wie : $\underset{\text{(Aceton)}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3} + H_2 = \underset{\text{(Alkohol)}}{CH_3\text{-}CH.OH\text{-}CH_3}$

Die Brenztraubensäure erscheint hiernach wirklich als Homologes der Glyoxalsäure :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CO.OH \text{ homolog : } H\text{-}CO\text{-}CO\text{-}OH,$$

wie Debus sagt, und auch die Ansicht Kekulé's findet in dieser Formel ihren Ausdruck.

Ferner ist die Bildung der Essigsäure aus Brenztraubensäure mit dieser Formel leicht zu erklären :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CO.OH + H_2O = CH_3\text{-}CO.OH + H.CO.OH.$$

Hübner*) hat gezeigt, das Cyanacetyl mit Wasser in Essigsäure und Cyanwasserstoff zerfällt :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CN + H_2O = CH_3\text{-}CO.OH + CNH,$$

und in der Analogie dieser beiden Zersetzungen scheint mir eine ebenso directe Bestätigung der Formel der Brenztraubensäure zu liegen, als wenn die Synthese derselben aus Cyanacetyl gelänge : sie ist hiernach Carbacetylsäure.

Es sei nun erlaubt, einige Ansichten über die Gesammtheit der organischen Säuren, die neben Sauerstoff und Wasserstoff 3 At. Kohlenstoff im Molecul enthalten, zu entwickeln : Ansichten, die erst für bewiesen gelten sollen, wenn weitere Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, sie bestätigen.

Sehen wir als einfachste Säure dieser Klasse, und somit als Ausgangspunkt für sämmtliche anderen, die Propionsäure an, so leiten sich aus der Formel derselben : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO.OH$ durch die Substitutionen von Hydroxyl und Sauerstoff an die Stelle der Wasserstoffatome nach unzweifelhaft vorliegenden Analogieen acht Säureformeln ab, die, wie gezeigt werden

---

*) Diese Annalen CXXXI, 73.

soll, die Constitutionsformeln uns bekannter Säuren sind. Da ferner die einzige wasserstoffärmere Säure dieser Klasse, die Acrylsäure, in directem Zusammenhang mit der Propionsäure steht*) und da über ihre Constitution nach den Untersuchungen von Frankland und Duppa**) kein Zweifel bleibt, so lassen sich sämmtliche 10 Säuren in folgende Tabelle zusammenstellen, die ihre Beziehungen auf einen Blick erkennen läfst :

CH_2 $\|$ CH $CO.OH$ Acrylsäure	CH_3 CH_2 $CO.OH$ Propionsäure	$CH_2.OH$ CH_2 $CO.OH$ Fleischmilchsäure	$CO.OH$ CH_2 $CO.OH$ Malonsäure
	CH_3 $CH.OH$ $CO.OH$ Milchsäure	$CH_2.OH$ $CH.OH$ $CO.OH$ Glycerinsäure	$CO.OH$ $CH.OH$ $CO.OH$ Tartronsäure
	CH_3 CO $CO.OH$ Brenztraubensäure	$CH_2.OH$ CO $CO.OH$ Carbacetoxylsäure	$CO.OH$ CO $CO.OH$ Mesoxalsäure.

Dafs zunächst die Isomerie der beiden Milchsäuren in obigen Formeln ihren Ausdruck finde, hat Dossios (a. a. O.) gezeigt. Die Existenz der isomeren Chlorpropionsäuren liefert dafür einen neuen Beweis. Denn da das monovalente Element Chlor nur durch seine relativ verschiedene Stellung in dem Molecul der Propionsäure Isomerie bewirken kann, so erscheint es natürlich, dafs, dem analog, die Isomerie zweier Oxypropionsäuren auf der relativ verschiedenen Stellung der Gruppe OH beruhe, und die Formel, die Kolbe für die Fleischmilchsäure aufgestellt hat : CH_3-CH_2-O-CO.OH, hat keine Wahrscheinlichkeit mehr.

*) Beilstein, ebendaselbst CXX, 226 und CXXII, 366.
**) Diese Annalen CXXXVI, 1.

Die Gründe für die Formel der Brenztraubensäure sind bereits entwickelt worden.

Die Glycerinsäure gilt allgemein für eine Dioxysäure; dafs zweimal die Gruppe OH, an Kohlenwasserstoffe gebunden, in derselben anzunehmen sei, ist nicht zweifelhaft; wohl aber, welche die relative Lagerung dieser Gruppen sei.

Da nun durch Einwirkung der Chloride und Jodide des Phosphors statt der zu erwartenden Bichlor- und Bijod-Propionsäure Monochlor- und Monojod-Propionsäure aus derselben gebildet werden, so ist man wohl genöthigt, die beiden Gruppen OH als von einander verschieden, d. h. an verschiedene C-Atome gelagert, anzunehmen : sie werden in diesen Reactionen beide durch Cl oder J ersetzt; aber die Verschiedenheit der Umgebung (wenn dieser Ausdruck erlaubt ist), in die die beiden Cl- oder J-Atome eintreten, begünstigt die Rückwärtssubstitution je eines derselben durch Wasserstoff, während das andere bleibt.

Auch das Resultat der Einwirkung des Broms auf Glycerinsäure spricht dafür, dafs an beiden Kohlenstoffatomen (die neben der Carboxylgruppe darin enthalten sind) Hydroxylgruppen seien, welche den Eintritt des Broms erschweren, der, wenn er dennoch erfolgt, die Zerstörung des Moleculs zur Folge hat.

Liegen aber die beiden Gruppen OH an verschiedenen C-Atomen, so ist die Formel der Glycerinsäure die obige : es läfst sich voraussehen, dafs dieselbe aus Fleischmilchsäure auf dem Wege erhalten werden kann, der bei der Milchsäure nicht zum Ziele geführt hat.

Die Carbacetoxylsäure ist bereits besprochen worden und ihr Isomeres, die Malonsäure, läfst nach ihrer Entstehung aus Cyanessigsäure*) keinen Zweifel Betreffs ihrer

*) Kolbe, diese Annalen CXXXI, 349; H. Müller CXXXI, 352.

Constitution übrig. Aus $CO.OH-CH_2-CN$ wird : $CO.OH-CH_2-CO.OH$.

Auch die Tartronsäure läfst als zweibasische Säure wohl kaum eine andere Auffassung zu, als die in der gegebenen Formel ihren Ausdruck findet und die Kekulé*) durch die Benennung als zweibasisch - dreiatomige Säure andeutet.

Die Mesoxalsäure endlich hat in dem Ammoniaksalz jedenfalls die empirische Zusammensetzung $C_3H_2O_5$ und als Säure von dieser Zusammensetzung geht sie durch Aufnahme von 2 H in Tartronsäure über, wie Deichsel**) gezeigt. Als zweibasische Säure $C_3H_2O_5$ aber mufs ihre Constitution durch die obige Formel $CO.OH-CO-CO.OH$ angedeutet werden.

Wenn nun in den anderen Salzen, die mesoxalsaure genannt werden, das Molecul Wasser, welches sie mehr enthalten, nicht als Krystallwasser, sondern anderweitig gebunden existirt, so haben wir es eben mit zwei verschiedenen Säuren zu thun, die mit grofser Leichtigkeit in einander übergehen, aber deshalb nicht mit demselben Namen zu belegen sind. Die Constitution der in den letzteren Salzen auftretenden Säure ist dann : $CO.OH-C(OH)_2-CO.OH$, und durch den Umstand, dafs darin zwei Hydroxyle an dasselbe C-Atom gelagert sind, wird die Leichtigkeit des Austritts von H_2O und des Uebergangs in die erstere Säure erklärlich.

Der Zusammenhang der sämmtlichen Säuren untereinander findet nun ebenfalls in der aufgestellten Tabelle seinen Ausdruck : die je drei Säuren, die in den Verticalreihen zusammengestellt sind, stehen in directer, experimentell nachgewiesener Beziehung.

---

*) Lehrbuch II, 174.

**) Journal für practische Chemie XCIII, 193.

Aus Propionsäure einerseits, aus Brenztraubensäure andererseits entsteht die gewöhnliche Milchsäure : sie wird durch Reduction in die erstgenannte zurückgeführt.

Glycerinsäure läfst die der Fleischmilchsäure entsprechende β Chlorpropionsäure und diese letztere Carbacetoxylsäure entstehen; die aus Glycerinsäure gebildete Jodpropionsäure geht in eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_6O_3$ über, die für Fleischmilchsäure zu halten ist; durch nascirenden Wasserstoff wird Glycerinsäure aus Carbacetoxylsäure gebildet.

Malonsäure wird durch Oxydation in Mesoxalsäure verwandelt, wie Baeyer*) gezeigt hat, und die letztere nimmt 2H auf, um Tartronsäure zu erzeugen.

Die Versuche, aus der ersten Verticalreihe in die zweite überzugehen, sind sämmtlich mifslungen : die durch Substitution erhaltene Brompropionsäure läfst keine Fleischmilchsäure entstehen (Buff, a. a. O.); die Einwirkung desselben Reagens auf Milchsäure führt nicht zur Glycerinsäure, sondern nimmt einen abnormen Verlauf; die Brenztraubensäure endlich addirt 2Br (Wislicenus a. a. O.), läfst also nicht die Bildung einer Oxysäure erwarten.

Es scheint mir darin eine Bestätigung der Ansicht zu liegen, dafs die Wasserstoffatome, die durch Hydroxyl ersetzt werden müfsten, um den Uebergang der Säuren der ersten Reihe in die der zweiten zu verwirklichen, in der Weise gelagert sind, wie die Formeln andeuten, nämlich an das nur einfach gebundene C-Atom.

Die Säuren der zweiten Reihe stehen thatsächlich in der Mitte zwischen denen der beiden anderen : sie lassen sich sowohl durch Reduction in die der ersten Reihe zurückführen, als von ihnen der Uebergang zu der dritten Reihe durch Oxydation gelungen ist.

*) Diese Annalen CXXXI, 291.

Aus Fleischmilchsäure hat Butlerow Propionsäure erhalten, und aus Glycerinsäure entsteht gewöhnliche Milchsäure (Debus), sowie bei der trockenen Destillation Brenztraubensäure (Moldenhauer).

Andererseits ist die Bildung der Malonsäure aus Fleischmilchsäure der Uebergang zu der dritten Reihe, und es ist zu erwarten, dafs die beiden anderen Säuren, dem analog, Tartronsäure und Mesoxalsäure liefern werden.

Die Säuren der untersten *Horizontalreihe* erscheinen, wenn die aufgestellten Formeln richtig sind, als Abkömmlinge des Acetons CH_3-CO-CH_3 und theilen mit demselben die Eigenschaft, durch nascirenden Wasserstoff in der Weise verändert zu werden, dafs ein vorher vollständig an Kohlenstoff gebundenes Sauerstoffatom einseitig mit Wasserstoff in Verbindung tritt und so die Gruppe OH im Molecul entstehen läfst, während die frei gewordene Verwandtschaftseinheit des Kohlenstoffatoms ebenfalls durch Wasserstoff gesättigt wird.

Die Acrylsäure endlich schliefst sich direct an die Propionsäure an und ist das Anfangsglied einer Reihe, deren Vervollständigung nur in Oxysäuren bestehen kann; eine zweibasische Säure dieser Reihe kann nicht gedacht werden.

Uebrigens läfst sich aus der Formel der Propionsäure aufser den nun besprochenen noch eine grofse Anzahl Säureformeln ableiten, und es würde keine Bedeutung haben, die Säuren, die man danach voraussehen könnte, überhaupt zu erwähnen, wenn sich dieselben nicht in zwei Klassen zusammenfassen liefsen, deren Merkmale Zweifel erregen, ob die Darstellung der Säuren jemals zu erwarten sei.

Wir erhalten nämlich*) drei Säureformeln, welche die in

*) Die einzige Säure, in der diese Gruppe mit Bestimmtheit anzunehmen ist, ist die Glyoxalsäure.

organischen Säuren zum Mindesten ungewöhnliche Aldehydgruppe CO.H enthalten :

CO.H	CO.H	CO.H
CH_2	CH.OH	CO
CO.OH	CO.OH	CO.OH.

Ferner lassen sich noch solche Säuren denken, die zwei oder mehrere Hydroxyle an dasselbe C-Atom gebunden enthalten; Säuren von mehreren Atomen Kohlenstoff scheinen aber, wenn überhaupt eine derartige Lagerung der Gruppen in denselben anzunehmen ist, sehr unbeständig zu sein.

Berlin, 1. März 1867.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium der Gewerbeacademie zu Berlin.

VII. Ueber die Hypogäsäure;

von *Hermann Schröder.*

Die Untersuchung von Overbeck über die Oelsäure veranlafste mich, die Hypogäsäure in demselben Sinne zu studiren, um zu sehen, ob dieselbe wirklich in die Reihe der Oelsäure gehört.

Das Erdnufsöl, von welchem ich ausgegangen bin, oxydirt sich leicht an der Luft und liefert dann eine Säure von veränderten Eigenschaften. Ich verarbeitete daher ein Oel, welches aus der Fabrik von Heyl hierselbst bezogen und frisch aus dem Samen von Arachis hypogaea vermittelst Schwefelkohlenstoffs extrahirt war. Das auf diese Weise

gewonnene dünnflüssige Oel ist vollkommen klar, von strohgelber Farbe, angenehmem Geruch und olivenölartigem Geschmacke. Bei längerem Stehen selbst in zugekorkten Flaschen erleidet es eine Veränderung, indem es dick wird, ranzigen Geruch annimmt und unangenehm stechend schmeckt. Die klare Farbe verschwindet und es bildet sich am Boden eine dickere Schicht.

Göfsmann und Scheven in ihrer Untersuchung über die Hypogäsäure (diese Annalen XCI, 177) geben an, dafs das Oel sich nur schwierig verseifen lasse und eine concentrirte Natronlauge erfordere; ich habe diefs nicht gefunden. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge erhielt ich eine ganz weifse schöne geruchlose Seife. Um hieraus die reine Säure darzustellen, schlug ich einen anderen Weg ein, als den der genannten beiden Verfasser. Ihre Trennungsmethode basirt auf der Unlöslichkeit der arachinsauren Magnesia in Alkohol; allein die Trennung auf diese Weise ist immer von Verlusten begleitet, denn mit der arachinsauren fällt stets auch ein Theil hypogäsaure Magnesia, so dafs hierdurch die Ausbeute geringer wird. Ferner ist aber in dem Erdnufsöl neben Arachin- und Hypogäsäure auch noch Oelsäure vorhanden; das ölsaure Blei ist aber ebenfalls in Aether löslich, so dafs man beim Zersetzen durch Salzsäure ein Gemenge von Hypogäsäure und Oelsäure erhält, welches ein dickflüssiges Oel bildet. Beim Abkühlen bis auf 0° läfst sich allerdings die erstere abscheiden, da die Oelsäure erst bei — 5° fest wird. Indessen ist diese Methode zu unbequem, um gröfsere Mengen dieser Säuren darzustellen, da die Oelsäure stets noch Hypogäsäure zurückbehält. Ich schlug deshalb folgenden Weg ein.

Das Gemenge der durch Salzsäure aus der Natronseife ausgeschiedenen Säuren wurde in der genau hinreichenden Menge heifsen Alkohols gelöst; beim Erkalten scheiden sich

dann Krystallblättchen aus, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie ergaben sich sowohl dem Schmelzpunkt als auch der Analyse nach als reine Arachinsäure.

Der Schmelzpunkt war 73,5°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2442 Grm. Substanz gaben 0,6884 CO_2 = 0,1877 C und 0,2836 H_2O = 0,0315 H.

	Verlangt wird :	Gefunden
C	76,92	76,86
H	12,83	12,94
O	10,25	—

Nach dem Verdampfen des Filtrats in einer Wasserstoffatmosphäre blieb eine halbfeste Masse zurück, welche zwischen Filtrirpapier ausgeprefst und in heifsem Alkohol gelöst wurde. Diefs Verfahren wurde so oft wiederholt, bis sich beim Erkalten keine Krystalle mehr ausschieden. Beim vorsichtigen Verdunsten des Alkohols im Wasserstoffstrome resultirten kleine weifse Krystalle, welche den Schmelzpunkt 33° haben und vollständig reine Hypogäsäure sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2505 Grm. Substanz gaben 0,6917 CO_2 = 0,1887 C und 0,271 H_2O = 0,0301 H.

	Verlangt wird :	Gefunden
C	75,59	75,33
H	11,81	11,95
O	12,60	—

Einwirkung von Brom auf Hypogäsäure. Hypogäsäurebibromid, $C_{16}H_{30}Br_2O_2$. — Brom wirkt in der Kälte auf die Hypogäsäure wie auf die Oelsäure, indem sich einfach 2 Atome desselben hinzuaddiren. Bei dieser Reaction findet eine starke Wärmeentwickelung statt; es ist daher nöthig, das Brom langsam zutropfen zu lassen und mit Eis abzukühlen, um die Bildung von Substitutionsproducten zu verhindern. Man rührt

während dessen mit einem Glasstabe die Masse lebhaft um, bis die Farbe des Broms auch nach einigem Warten nicht mehr verschwindet.

Die Anfangs feste Masse wird zuerst dünnflüssig und verwandelt sich gegen das Ende der Operation in einen dicken Syrup, so dafs man die Schale umkehren kann, ohne dafs etwas heraustropft. Fügt man mit einem Male eine zu grofse Quantität Brom hinzu, so tritt ein sehr lebhaftes Aufbrausen und eine sehr bedeutende Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen auf, indem dann jedenfalls nicht mehr Additions-, sondern Substitutionsproducte entstehen.

In der so erhaltenen rohen Säure ist noch etwas Brom im Ueberschufs vorhanden; man läfst sie daher an einem luftigen kalten Orte stehen und verseift dann *in der Kälte mit der genau hinreichenden Menge Kalilauge*, löst den entstandenen Seifenleim in Alkohol, verdünnt stark mit Wasser und filtrirt die Lösung. Nimmt man zu concentrirte, oder zu viel Kalilauge, oder erwärmt man die Seife, so wird das Bromid zersetzt. Die Lösung des Kalisalzes zersetzt man durch Salzsäure. Die am Boden des Gefäfses sich ausscheidende gelbe butterartige Masse wird darauf so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt, und bei gelinder Wärme zuletzt im Vacuum getrocknet.

Die auf diese Weise dargestellte Säure ist eine nicht krystallisirbare feste, gelblich oder bräunlich gefärbte Masse, die in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich ist. Ihr Schmelzpunkt ist 29°.

Ihre Salze krystallisiren nicht und lassen sich auch nur sehr schwierig rein darstellen.

I. *Brombestimmungen* (nach der von Carius angegebenen Methode):

1) 0,3076 Grm. Substanz gaben 0,2795 AgBr = 0,1188 Br.

2) 0,2304 Grm. Substanz gaben 0,2117 AgBr = 0,08965 Br.

II. *Kohlenwasserstoffbestimmung* (mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer):

3) 0,4789 Grm. Substanz gaben 0,8037 CO_2 = 0,2193 C und 0,3232 H_2O = 0,0359 H.

Für die Formel $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ wird folgender Procentgehalt verlangt :

	Berechnet	Gefunden		
		I.		II.
		1)	2)	3)
C	46,37	—	—	45,8
H	7,24	—	—	7,49
Br	38,65	38,61	38,91	—
O	7,73	—	—	—

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Bromid der Hypogäsäure bei 100°. Monobromhypogäsäure, $C_{16}H_{29}BrO_2$. — Das Bibromid giebt bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge schon in der Kälte Bromkalium ab und liefert dabei die gebromte Hypogäsäure. Behandelt man das Bibromid in der Wärme mit 2 Aeq. Kali in alkoholischer Lösung, so erhält man die Monobromhypogäsäure als eine dunkelbraune zähe Masse, die aber noch zu viel Brom enthält. Um die Reaction vollständig zu Ende zu führen läfst man diese so erhaltene Säure noch mit einem gröfseren Ueberschufs einer sehr concentrirten Kalilösung mehrere Tage lang unter öfterem Umrühren stehen und erhitzt dann zum Kochen. Nach dem Filtriren und Zersetzen durch Salzsäure wurde ein dickflüssiges Oel erhalten, welches nach längerem Stehen zu einer festen dunkelbraunen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt zwischen 19 und 23° liegt. Allein auch dieses Product ist nicht rein, indem die Reaction schon weiter gegangen und auch das zweite Bromatom angegriffen war.

Ihre Entstehung aus dem Bibromid läfst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen :

$$C_{16}H_{30}Br_2O_2 + KHO = C_{16}H_{29}BrO_2 + KBr + H_2O.$$

Die auf die beschriebene Weise erhaltene unreine Säure

ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, und besitzt einen angenehmen fruchtähnlichen Geruch.

Brombestimmung : 0,3130 Grm. Substanz gaben : 0,1715 AgBr = 0,07297 Br = 23,31 pC. Br.
Die berechnete Menge ist 24,02 pC. Br.

Einwirkung von Brom auf Monobromhypogäsäure. Bromid der Monobromhypogäsäure $C_{16}H_{29}Br_3O_2$. — Läfst man zu kalt gehaltener Monobromhypogäsäure langsam Brom hinzutropfen, so nimmt dieselbe wieder 2 Atome Brom auf, ohne dafs eine Gasentwickelung dabei auftritt. Die rohe Säure läfst man, um das überschüssig zugesetzte Brom wegzuschaffen, erst einige Zeit an der Luft stehen, löst in Aether, verdunstet denselben bei sehr gelinder Wärme und befreit sie von den letzten Spuren im luftleeren Raume. Man erhält so eine feste gelblichweifse, nicht krystallisirende Masse, die in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser unlöslich ist und darin zu Boden sinkt. Ihr Schmelzpunkt ist 39°.

19,5 Grm. Monobromsäure nahmen 9,5 Grm. Br auf. Berechnete Menge 9,29 Grm.
13 Grm. Monobromsäure nahmen 6,7 Grm. Br auf. Berechnete Menge 6,31 Grm.

Brombestimmungen (die Analyse gab keine absolut genaue Zahlen, da die Monobromsäure, welche dazu verbraucht war, nicht ganz rein war) :

0,3835 Grm. Substanz gaben 0,4328 AgBr, äquivalent mit 0,1841 Grm. Br = 47,99 pC. Br. Die berechnete Menge ist 48,68 pC. Br.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Bibromid der Hypogäsäure bei 170°. Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$. Ueberschüssige alkoholische Kalilauge bewirkt bei einer Temperatur von 170 bis 180° die Abspaltung von 2 BrH aus dem Bibromid nach folgender Gleichung :

$$C_{16}H_{30}Br_2O_2 + 2\ KHO = C_{16}H_{28}O_2 + 2\ KBr + 2\ H_2O.$$

Zur Darstellung verfährt man am Besten folgendermafsen:

Das rohe, durch Hinzufügen von Br zu Hypogäsäure erhaltene Bibromid wird mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, das ausgeschiedene Bromkalium abfiltrirt und das Filtrat mit alkoholischer Kalilauge in einer starken Glasröhre 3 bis 4 Tage lang auf 170 bis 180° erhitzt. Die Zersetzung ist beendet, wenn der Inhalt der Röhre beim Erkalten weifs und fest wird. Das auf diese Weise erhaltene Product löst man in möglichst wenig Alkohol auf, filtrirt und verdünnt die filtrirte Lösung mit möglichst viel Wasser. Nach dem Zersetzen durch Salzsäure erwärmt man, bis die geschmolzene Säure sich zu einer Schicht angesammelt hat, und läfst erkalten.

Die erstarrte Masse wird zuerst abgepreſst, darauf in kaltem Alkohol gelöst und derselbe in der Kälte verdunstet. Man erhält so schwach gelblich gefärbte nadelförmige Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die reine Säure krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln von weifser Farbe, die bei 42° schmelzen und beim Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarren. In Wasser ist sie vollständig unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Bei langsamem Verdunsten liefert die ätherische Lösung Krystalle, bei schnellem eine schmierige Masse, die erst nach mehreren Tagen fest wird, ohne Spuren von Krystallisation zu zeigen.

Diese Säure ist ein niederes Homologes der Stearolsäure. Die Leinölsäure, für welche man bisher die Formel $C_{16}H_{28}O_2$ annahm, und die danach der von mir entdeckten Säure isomer wäre, hat indessen nach O. Süfsenguth's Untersuchungen (Chem. Centralblatt 1865, Mai) eine andere Zusammensetzung; nach den Analysen desselben enthält sie zwei Atome Wasserstoff weniger, wonach ihr die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ zukommt. — Die Analysen dieser Säure ergaben folgende Zahlen :

I. 0,18675 Grm. Substanz gaben 0,522 CO_2 = 0,14325 C und 0,1908 H_2O = 0,0212 H.

II. 0,2630 Grm. Substanz gaben 0,7326 CO_2 = 0,1998 C und 0,2690 H_2O = 0,0297 H.

Die Formel $C_{16}H_{28}O_2$ verlangt folgende Zahlenwerthe :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{16}	76,19	76,23 pC.	75,97 pC.
H_{28}	11,11	11,36	11,29
O_2	12,70	—	—

Gegen Brom verhält sich die Säure in folgender Weise: Fügt man allmälig zwei Molecule Brom hinzu, so werden diese aufgenommen und es bildet sich das Bibromid der Palmitolsäure $C_{16}H_{28}Br_2O_2$. Eine Säure von höherem Bromgehalt, das Tetrabromid der Palmitolsäure $C_{16}H_{28}Br_4O_2$, bildet sich, wenn man die Säure in Brom einträgt und die Einwirkung durch das Sonnenlicht unterstützt. Hierbei findet aber eine bedeutende Bromwasserstoffentwickelung statt und man erhält nach dem Auflösen in Alkohol und allmäligem Verdunsten desselben hellgelbe Krystallblättchen des Tetrabromids, gleichzeitig scheidet sich aber auch noch ein dunkelbrauner nicht krystallisirender Körper aus. Jedenfalls erleidet hierbei ein Theil tiefergehende Zersetzungen.

Die Säure ist eine einbasische; es wurden folgende Salze derselben dargestellt :

Palmitolsaures Kalium. Erhitzt man Palmitolsäure mit Kalilauge, so löst sie sich auf und gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen absolut unlöslich ist. Nach dem Trocknen im Wasserbade und darauf im luftleeren Raume bildete es eine feste harte Masse, welche aber keine genau stimmende Zahlen bei der Analyse ergab.

Palmitolsaures Natrium wurde auf dieselbe Weise wie das Kalisalz dargestellt und verhält sich demselben ganz analog.

Palmitolsaures Ammonium bildet sich beim Zusammenrühren von Ammoniak mit Palmitolsäure; es ist löslich in Wasser und setzt beim langsamen Verdampfen kleine undeutliche Krystalle ab, die aber beim Stehen an der Luft schon Ammoniak verlieren.

Palmitolsaures Silber, $C_{16}H_{27}AgO_2$. Zur Darstellung dieses Salzes versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer überschüssigen Lösung von salpetersaurem Silber und fügt langsam und tropfenweise Ammoniak hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Absetzen filtrirt man, wascht gut aus und trocknet im luftleeren Raume unter Lichtabschlufs. Man erhält auf diese Weise ein weifses amorphes Pulver, das in kaltem Alkohol und Aether nicht löslich ist und am Lichte sich sehr leicht schwärzt. Kochender Alkohol scheint diesem Salze einen Theil der Säure zu entziehen.

Der Silbergehalt wurde durch Glühen bestimmt:

0,3056 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,0918 Ag, welches 30,04 pC. Ag entspricht.

Die berechnete Menge ist 30,08 pC. Ag.

Palmitolsaures Baryum. Fällt beim Zutropfen einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt in verdünntem Alkohol zu einer alkoholischen Lösung der Säure als ein weifser Niederschlag, der abfiltrirt und mit warmem Wasser ausgewaschen wird. Derselbe ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether unlöslich, löslich dagegen in kochendem absolutem Alkohol. Beim Erkalten scheidet er sich als eine schneeweifse silberglänzende körnig krystallinische Masse aus. — Ist bei der Darstellung die Lösung des essigsauren Baryts zu sehr mit Wasser verdünnt, so entsteht bei dem Hinzufügen der ersten Portion ein Niederschlag, der sich nach längerem Umrühren wieder löst. Bei fernerem Zusatz bildet sich ein flockiger Niederschlag, der sich beim Umrühren fest an den Glasstab ansetzt und eine zähe gummiartige Masse

bildet. Dasselbe tritt ein, wenn man das palmitolsaure Ammonium durch Chlorbaryum zu zersetzen versucht.

Barytbestimmung : 0,1771 Grm. Barytsalz bei 115° getrocknet gaben: 0,0378 $SBaO_4$, äquivalent mit 0,0641 Grm. Ba = 21,24 pC. Die berechnete Menge ist 21,44 pC. Ba.

Palmitolsaures Kupfer erhält man beim Fällen von palmitolsaurem Ammonium durch Kupferchlorid als blaugrünen amorphen Niederschlag.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Bromid der Monobromhypogäsäure. Monobrompalmitolsäure $C_{16}H_{27}BrO_2$. — Durch alkoholische Kalilauge werden aus dem Bromid der Monobromhypogäsäure in der Siedhitze zwei Atome Bromwasserstoff hinweggenommen und man erhält nach der Zersetzung durch Salzsäure, eine dunkelbraune feste Masse, die sich in Alkohol und Aether leicht löst, schwerer als Wasser ist und bei 31° schmilzt.

Die Zersetzung hierbei geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{16}H_{29}Br_3O_2 + 2\ KHO = C_{16}H_{27}BrO_2 + 2\ KBr + 2\ H_2O.$$

Die Analysen indessen gaben keine entscheidende Resultate, da die Säure, von welcher ausgegangen war, nicht vollständig rein war. (Verlangt wird 24,16 pC. Br, gefunden: 22,78 pC. Br.)

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Palmitolsäure. — Rauchende Salpetersäure wirkt auf Palmitolsäure wie auf Stearolsäure ein. Läfst man dieselbe zu Palmitolsäure fliefsen, so findet eine ungemein heftige Reaction statt, es entwickelt sich eine grofse Menge rother Dämpfe von Untersalpetersäure, die Masse erwärmt sich bedeutend und es bilden sich drei Producte, deren relative Menge, je nach der Erwärmung bei der Reaction, eine verschiedene ist.

Bei der Oxydation verfährt man folgendermafsen. Man läfst zu Palmitolsäure tropfenweise rauchende Salpetersäure hinzufliefsen; die ersten Tropfen, welche hinzukommen, bewirken das Schmelzen der Säure, und man befördert diefs noch, indem man die Schale etwas auf einem Wasserbade erwärmt. Die nächstfolgenden Portionen rufen eine ungemein stürmische Entwickelung von Untersalpetersäuredämpfen hervor; die Masse färbt sich grünlich und erstarrt, wenn man die Schale etwas abkühlen läfst. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so erwärmt man abermals und kann dann mit dem Zufügen von Salpetersäure etwas rascher vorgehen. Die Reaction ist beendet, wenn selbst nach einem gröfseren Zusatz sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Dieses so erhaltene Product besteht aus einem in Wasser schwer löslichen und einem gänzlich unlöslichen Theil. Der letztere löst sich in Alkohol und besteht aus einer leicht löslichen Säure und einem schwerer löslichen Oel.

Der Vorgang bei der Einwirkung ist folgender : Es addirt sich Sauerstoff zu der Palmitolsäure; der hierbei neu entstehende Körper oxydirt sich aber noch höher und zerfällt dabei in zwei Theile. Diese drei hierbei sich bildenden Producte sind folgende :

1) die Korksäure $C_8H_{14}O_4$,
2) der Korksäurealdehyd $C_8H_{14}O_3$ und
3) die Palmitoxylsäure $C_{16}H_{28}O_4$.

Wir können den Vorgang durch folgende Gleichung veranschaulichen :

$$2\ C_{16}H_{28}O_2 + 7\ O = C_{16}H_{28}O_4 + C_8H_{14}O_4 + C_8H_{14}O_3.$$

Die erhaltene Masse kocht man zuerst mit Wasser aus, läfst erkalten, sammelt den sich abscheidenden gelblich gefärbten Körper auf einem Filter und wascht so lange mit kaltem Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirt und auf einem Platinblech verdampft keinen Rückstand läfst.

Dann dampft man die wässerige Lösung und die Waschwasser ein und erhält beim Erkalten kleine weifse Krystalle, welche nichts anderes als Korksäure sind.

a) *Korksäure*, $C_8H_{14}O_4$:

Die auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Krystalle werden zuerst mit etwas kaltem Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst. Bei ganz langsamem Verdunsten der Lösung erhält man ziemlich dicke nadelförmige Krystalle, die in kaltem Wasser sehr schwer, leicht löslich dagegen in kochendem Wasser und Alkohol sind. Abweichend von der Arppe'schen Angabe, nach welcher der Schmelzpunkt bei 140° liegen soll, habe ich denselben stets, so oft ich auch den Versuch anstellte, nur bei 129° gefunden. Leider habe ich den Versuch von Arppe, die Säure in einer Retorte zu sublimiren, nicht anstellen können, da die Ausbeute nur gering ist.

Die Analysen stimmten mit der Zusammensetzung der Korksäure überein; sie ergaben folgende Resultate :

1) 0,2275 Grm. Substanz gaben 0,4582 CO_2 = 0,1248 C und 0,168 H_2O = 0,0198 H.
2) 0,1695 Grm. Substanz gaben 0,3397 CO_2 = 0,0927 C und 0,1082 H_2O = 0,0120 H.
3) 0,2485 Grm. Substanz gaben 0,5815 CO_2 = 0,1368 C und 0,1813 H_2O = 0,02014 H.

Die Formel $C_8H_{14}O_4$ verlangt aber :

	Berechnet	Gefunden		
		1)	2)	3)
C	55,17	54,94	54,85	55,05
H	8,06	8,17	8,27	8,20
O	36,77	—	—	—

Korksaures Silber, $C_8H_{12}Ag_2O_4$, entsteht beim Vermischen einer Lösung von Korksäure in verdünntem Ammoniak mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber als ein weifser Niederschlag, der bei Lichtabschlufs getrocknet ein weifses glänzendes Pulver ist. Unter dem Mikroscop er-

scheint er als unregelmäfsig begrenzte Blättchen. Dem directen Lichte ausgesetzt schwärzt er sich sehr bald, bei Lichtabschlufs langsamer. In Wasser sowie in Alkohol ist das Salz unlöslich.

Die Silberbestimmung der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat :

0,3471 Grm. Substanz gaben 0,1930 Grm. Ag = 55,60 pC. Ag.
Die Formel $C_8H_{12}Ag_2O_4$ erfordert aber der Rechnung nach 55,67 pC. Ag.

b) *Korksäurealdehyd*, $C_8H_{14}O_3$:

Die auf dem Filter zurückgebliebene Masse löst man in heifsem Alkohol und läfst erkalten. Die Lösung scheidet sich dann in zwei Theile, und zwar eine heller gelbe Lösung und eine darunter befindliche dunkler gelb gefärbte ölige Schicht. Man trennt die beiden Flüssigkeiten und erwärmt den unteren Theil sehr gelinde so lange, bis sämmtlicher Alkohol verdampft ist. Es bleibt alsdann eine etwas dunkel gelb gefärbte zähe ölige Masse zurück, welche noch mit etwas fester Säure verunreinigter Aldehyd ist. Um hieraus den letzteren abzuscheiden, erhitzt man die Masse mit etwas Wasser in einer Retorte, durch deren Tubulus vermittelst eines bis auf den Boden derselben reichenden Glasrohres Wasserdämpfe geleitet werden. Mit den Dämpfen geht zugleich der Aldehyd über und sammelt sich in der Vorlage als eine auf dem Wasser schwimmende helle Oelschicht. Man hebt die letztere ab, löst in möglichst wenig absolutem Alkohol auf und läfst diesen im luftleeren Raume verdampfen. Auf diese Weise erhält man ein hellgelbes dünnflüssiges Oel von einem schwachen, nicht unangenehmen Geruche, welches auch in Aether löslich ist. Auf dem Platinblech erhitzt bräunt es sich zuerst und hinterläfst eine schwer verbrennliche Kohle. Es siedet bei 202°, allein nicht ohne Zersetzung, denn es beginnt bereits bei dieser Temperatur sich dunkelbraun zu färben.

Den Analysen nach kommt diesem Körper die Formel $C_8H_{14}O_3$ zu, wonach derselbe also der Aldehyd der Korksäure ist. Sie ergaben folgende Resultate :

I. 0,2918 Grm. Substanz gaben 0,6492 CO_2 = 0,1772 C und 0,2344 H_2O = 0,02611 H.

II. 0,1363 Grm. Substanz gaben 0,3026 CO_2 = 0,0825 C und 0,1109 H_2O = 0,0123 H.

Die Formel verlangt :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_8	60,76	60,66	60,53
H_{14}	8,86	8,94	9,02
O_3	30,38	—	—

Bei der Behandlung mit oxydirenden Substanzen wird Sauerstoff addirt und es bildet sich Korksäure. Läfst man z. B. Brom unter Wasser auf das Oel einwirken, so verschwindet nach einigen Tagen die Farbe des Broms; verseift man dann mit Kalilauge und zersetzt die Lösung durch Salzsäure, so scheidet sich eine Masse aus, die in heifsem Wasser löslich ist. Nach dem Erkalten erhält man kleine Krystallnadeln, die ihrem äufseren Ansehen und dem Schmelzpunkt nach der Korksäure vollständig glichen. Die geringe Menge indessen, die ich davon erhielt, hinderten mich eine Analyse zu machen.

c) *Palmitoxylsäure*, $C_{16}H_{28}O_4$:

Die obere Schicht der alkoholischen Lösung liefert in der Kälte verdunstet eine feste Säure in kleinen gelblich gefärbten Krystallflimmerchen, welche zwischen Fliefspapier ausgeprefst, um die noch anhaftende Spur von Oel wegzuschaffen, und in wenig heifsem absolutem Alkohol gelöst werden. Beim Verdunsten erhält man dann die vollständig reine Säure in hellen schimmernden Blättchen von gelblicher Farbe.

Die Säure ist ziemlich schwierig zu erhalten. Kühlt man nämlich, während man Salpetersäure auf Palmitolsäure

einwirken läfst, ab, so ist die Ausbeute sehr gering, vielleicht 1 bis 2 pC. des verbrauchten Rohmaterials. Am Reichlichsten (vielleicht 7 bis 8 pC.) erhält man sie, wenn man bei der Oxydation etwas erwärmt. Sie ist, wie sich schon aus der Bereitungsweise ergiebt, unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in absolutem Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt ist 67°.

Die Analysen ergaben die Zahlen :

I. 0,14115 Grm. Substanz gaben 0,3496 CO_2 = 0,0953 C und 0,1259 H_2O = 0,01399 H.

II. 0,2413 Grm. Substanz gaben 0,5976 CO_2 = 0,1629 C und 0,2183 H_2O = 0,02425 H.

Die Formel $C_{16}H_{28}O_4$ verlangt der Rechnung nach folgende Werthe :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{16}	67,60	67,58	67,51
H_{28}	9,87	9,99	10,04
O_4	22,53	—	—

Palmitoxylsaures Silber, $C_{16}H_{27}AgO_4$, entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber und allmäligem Zusatz von sehr verdünntem Ammoniak als ein weifser körniger Niederschlag, der in Alkohol fast unlöslich ist; erst bei längerem Digeriren wird etwas davon aufgelöst; in Aether ist es ganz unlöslich. Es kann bis auf 150° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Am Lichte färbt es sich allmälig dunkelviolett, fast schwarz, und wird beim Reiben sehr electrisch.

Die Silberbestimmung gab folgendes Resultat :

0,4621 Grm. Substanz bei 150° getrocknet gaben 0,1275 Grm. Ag = 27,59 pC. Ag.

Die theoretische Menge ist 27,64 pC. Ag.

Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser bei 100° auf das Bibromid der Hypogäsäure. Oxyhypogäsäure, $C_{16}H_{30}O_3$. — Das Bibromid der Hypogäsäure wurde

mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem Silberoxyd und etwas Wasser in einer Porcellanschale zusammengerieben und mehrere Stunden sich selbst überlassen. Darauf wurde die breiige Masse mit noch mehr Wasser übergossen und mehrere Tage lang gekocht, bis keine Ausscheidung von Bromsilber mehr erfolgte. Zur Zersetzung des oxyhypogäsauren Silbers wurde die Masse längere Zeit mit Salzsäure erhitzt. Es scheidet sich dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein ölartiger Körper ab, der nach dem Erkalten und mehrmaligem Waschen mit Wasser fest wird. Er wurde in Alkohol gelöst, bei gelinder Wärme verdunstet und dann im luftleeren Raume vollständig von Alkohol befreit. Auf diese Weise erhält man eine weifse Masse, die bei 34° schmilzt.

Diese Oxysäure ist indessen nicht rein zu erhalten, sondern ist stets noch mit einer Spur einer anderen, der Dioxypalmitinsäure, welche sich ebenfalls bei diesem Vorgange theilweise bildet, verunreinigt. Ein analoger Fall ist bei der Oxyölsäure, die, wie Overbeck gezeigt hat, Dioxystearinsäure enthält.

Die Bildung der Oxyhypogäsäure findet nach folgender Gleichung statt :

$$C_{16}H_{30}Br_2O_2 + Ag_2O = C_{16}H_{30}O_3 + 2\,AgBr.$$

Dioxypalmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_4$. Die Oxyhypogäsäure nimmt wie die Oxyölsäure beim Kochen mit Alkalien Wasser auf und giebt Dioxypalmitinsäure nach folgender Gleichung :

$$C_{16}H_{30}O_3 + H_2O = C_{16}H_{32}O_4.$$

Daraus erklärt sich auch das Auftreten derselben beim Kochen von Hypogäsäurebibromid mit Silberoxyd, indem letzteres wie das Alkali auf die Oxyhypogäsäure einwirkt. Zur Darstellung kocht man die Oxyhypogäsäure 24 Stunden lang mit Kalilauge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler,

zersetzt durch Salzsäure und wascht die sich ausscheidende Masse mit Wasser aus, die in heifsem Alkohol gelöst wird. Beim langsamen Verdunsten desselben erhält man dann die Säure in kleinen blendend weifsen Krystallblättchen.

Die Säure, deren Schmelzpunkt bei 115° liegt, ist in Alkohol und Aether löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1113 Grm. Substanz gaben 0,2718 CO_2 = 0,0741 C und 0,1124 H_2O = 0,0125 H.

Die Formel $C_{16}H_{32}O_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	66,67	66,57
H	11,11	11,32
O	22,22	—

Dioxypalmitinsaures Baryum entsteht, wenn man die Säure in Ammoniak löst, etwas mit Alkohol verdünnt und mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Baryt fällt. Es bildet sich ein weifser Niederschlag, der in heifsem Alkohol schwer, in kaltem fast unlöslich ist. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das Salz in kleinen schneeweifsen Körnern zurück, welche kein Krystallwasser enthalten.

0,2612 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,1191 Grm. $SBaO_4$, welches 26,80 pC. Ba entspricht. Die Formel verlangt 26,81 pC. Ba.

Ueber eine neue Darstellungsweise der Gäidinsäure. Analog der Elaïdinsäure aus der Oelsäure und der Ricinoleïdinsäure aus der Ricinusölsäure läfst sich auch aus der Hypogäsäure durch Behandlung der reinen Säure mit salpetriger Säure ein Isomeres, die Gäidinsäure, darstellen (Caldwell und Göfsmann, diese Annalen XCIX, 307); indessen ist die Ausbeute bei dieser Methode nur ausnehmend gering. Nach dem folgenden Verfahren ist die Ausbeute eine bedeutend bessere. Man erwärmt vorsichtig Hypogä-

säure mit gewöhnlicher Salpetersäure so lange, bis eine Entwickelung von Untersalpetersäuredämpfen eintritt; sobald diese Reaction beginnt, kühlt man die Masse sofort mit kaltem Wasser ab. Nach dem Erstarren schmilzt man mehrere Male durch heifses Wasser um, um jedwede Spur von Salpetersäure zu entfernen, löst in Alkohol und läfst an einem kalten Orte krystalliren. Die Krystalle werden zwischen Fliefspapier ausgepreſst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Gleichzeitig bildet sich hierbei ein stickstofffreies Oel, welches wahrscheinlich dieselben Oxydationsproducte sind, wie man sie bei der Behandlung der Hypogäsäure mit salpetriger Säure erhält. Unter Wasser mit Brom behandelt nimmt es dasselbe auf, allein es gelang nicht, das Oel in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen.

Die Gäïdinsäure schmilzt bei 39° und ist in Alkohol sowie in Aether leicht löslich. Gegen Brom verhält sie sich wie die Hypogäsäure; sie nimmt zwei Atome Brom auf, liefert aber damit ein krystållisirendes Bibromid, welches mit alkoholischer Kalilauge erhitzt ebenfalls Palmitolsäure giebt; doch mufs man hierbei eine bedeutend höhere Temperatur anwenden.

Dafs sich durch Erwärmen mit Salpetersäure wirklich Gäïdinsäure bildet, geht aus der Analyse der reinen Säure sowohl, wie des Natronsalzes hervor :

0,33015 Grm. Substanz gaben 0,9143 CO_2 = 0,2494 C und 0,3499 H_2O = 0,0389 H.

Die Formel $C_{16}H_{30}O_2$ verlangt folgende Zahlenwerthe :

	Berechnet	Gefunden
C	75,59	75,53
H	11,82	11,79
O	12,59	—

Gäïdinsaures Natrium, $C_{16}H_{29}NaO_2$. Die Gäïdinsäure verhält sich gegen Natronlauge wie die Fettsäuren, sie löst sich darin und bildet beim Erkalten einen Seifenleim, der beim Trocknen eine gummiartige Masse bildet. Löst man

aber dieselbe in sehr verdünntem Alkohol auf und läfst die Lösung am Besten bei einer Temperatur von 6 bis 7° C. stehen, so bilden sich bei der langsamen Verdunstung des Alkohols nach längerer Zeit Krystalle von diesem Salz und zwar in Gestalt von schneeweifsen Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten uud die in Alkohol und Wasser leicht, in Aether dagegen absolut unlöslich sind.

0,2972 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0576 kohlensaures Natrium; dieses entspricht 8,40 pC. Na, während der Theorie nach 8,37 pC. erforderlich sind.

VIII. Ueber einige Derivate der Erucasäure;

von *Otto Haufsknecht.*

Die Erucasäure wurde zuerst von St. Darby*) im Jahre 1849 aus dem fetten Oel des Senfsamens dargestellt und erhielt von ihm die Formel $C_{44}H_{42}O_4$ (C = 6, O = 8). Einige Jahre später erhielt Websky**) aus dem Rüböl eine Säure von ganz ähnlichen Eigenschaften, welcher aber nach einer Reihe von Analysen die Formel $C_{45}H_{43}O_4$ zukam, und die er deshalb als Brassinsäure bezeichnete. Indessen zeigte doch Städeler***) schon nach kurzer Zeit, dafs beide Säuren vollständig identisch sind, und diefs ist in neuerer Zeit noch von Otto †) bestätigt worden, der auch nach dem von Jaffé und Burg angegebenen Verfahren das Bromid ††) derselben darstellte. Gehörte die Erucasäure demnach durch

*) Darby, diese Annalen LXIX, 1.
**) Websky, Journal für practische Chemie LVIII, 449.
***) Städeler, diese Annalen LXXXVII, 133.
†) Otto, diese Annalen CXXVII, 182.
††) Otto, diese Annalen CXXXV, 226.

dieses Verhalten sowie durch ihre Formel in die Reihe der Oelsäure, so war es doch merkwürdig, dafs sie beim Schmelzen mit Kali nicht in Essigsäure und Arachinsäure zersetzt werden konnte, und diefs veranlafste mich, nachdem Overbeck*) bei seiner Untersuchung der Oelsäure zu so ausgezeichneten Resultaten gelangt war, dem Rathe des Herrn Prof. Baeyer zu folgen und mit der Erucasäure eine Zahl entsprechender Versuche anzustellen, deren Erfolge sich kurz als vollständige Homologie mit der Oelsäure bezeichnen lassen.

Die zu der Untersuchung verwendete Erucasäure wurde nach der Methode von Websky dargestellt. Eine gröfsere Quantität Rüböl wurde mit Bleiglätte zersetzt und das Pflaster längere Zeit mit Aether extrahirt. In der Lösung findet sich dann etwas erucasaures Blei sowie das Bleisalz einer flüssigen Säure, die mit der Oelsäure grofse Aehnlichkeit hat, aber doch von ihr verschieden zu sein scheint. Der Rückstand besteht nur aus erucasaurem Blei und liefert durch Zersetzen mit HCl reine Erucasäure. Aus der ätherischen Lösung setzen sich beim theilweisen Abdestilliren Krystallrinden von erucasaurem Blei ab, das aber keine so reine Säure giebt. Aus dieser ziemlich geringen Löslichkeit des erucasauren Blei's erklären sich die widersprechenden Angaben, welche Websky und Otto darüber gemacht haben.

I. *Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Bromid der Erucasäure bei höherer Temperatur.* — Erhitzt man das Bromid der Erucasäure mit einer alkoholischen Lösung von 4 bis 5 Aequivalenten Kalihydrat 7 bis 8 Stunden in einem zugeschmolzenen Rohr auf 140 bis 150° C., so erhält man nach dem Erkalten eine weifse Masse, die sich leicht

*) Overbeck, diese Annalen CXL, 39.

in Wasser löst und mit Salzsäure zersetzt eine feste Säure ausscheidet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol läfst sie sich leicht reinigen und bildet dann weifse glänzende Nadeln, die meistens zu Büscheln gruppirt sind und bei 57°,5 C. schmelzen. Sie hat die Formel $C_{22}H_{40}O_2$ und ist durch Abspaltung von 2 Aeq. HBr aus dem Bromid der Erucasäure entstanden :

$$C_{22}H_{42}Br_2O_2 = 2\ HBr + C_{22}H_{40}O_2.$$

Sie unterscheidet sich durch einen Mindergehalt von 4H von der Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$, und ich habe ihr deshalb nach Analogie der Stearolsäure den Namen *Behenolsäure* gegeben. In Aether und absolutem Alkohol ist sie leicht löslich, schwerer in kaltem und verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Reiben wird sie leicht electrisch.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{22}	264	78,57	78,38	78,28	78,21
H_{40}	40	11,91	12,12	12,11	12,09
O_2	32	9,52	9,50	9,61	9,71
	336	100,00	100,00	100,00	100,00.

I. 0,2783 Grm. Substanz gaben 0,7991 CO_2 und 0,3035 H_2O, dieſs entspricht 0,2179 C und 0,03372 H.

II. 0,2590 Grm. Substanz gaben 0,8467 CO_2 und 0,3215 H_2O; dieſs entspricht 0,2309 C und 0,03572 H.

III. 0,2955 Grm. Substanz gaben 0,8475 CO_2 und 0,3215 H_2O; dieſs entspricht 0,2311 C und 0,03572 H.

Die Ausbeute an Behenolsäure ist ziemlich beträchtlich, obgleich noch nebenher durch eine tiefer gehende Zersetzung ein braun gefärbtes Oel gebildet wird.

Je höher die angewandte Temperatur ist, desto schneller ist die Zersetzung beendigt. Bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 100 und 120° C. wird nur ein Aeq. HBr abgespalten und die unten näher beschriebene Monobromerucasäure gebildet; eine kleine Menge Behenolsäure entsteht indessen doch dabei.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam gelingt es nicht, ihr noch 2 oder 4 Aeq. Wasserstoff zuzuführen, und sie verhält sich in dieser Beziehung gerade ebenso wie ihre Homologen, die Stearol- und Palmitolsäure.

Ihre Salze sind zum Theil krystallinisch, zum Theil amorph und mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich.

Das *Kalium-* und *Natriumsalz* werden durch Sättigen der freien Säure mit den betreffenden Alkalien erhalten und bilden kleine warzenförmige Krystalle.

Das *Ammoniumsalz* krystallisirt aus einer verdünnten alkoholischen Lösung in farblosen glänzenden Blättchen, die aber an der Luft durch Ammoniakverlust bald weifs und undurchsichtig werden.

Das *Baryumsalz*, durch Fällen von Chlorbaryum mittelst der Säure erhalten, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(C_{22}H_{39}O)_2\\ Ba\end{matrix}\right\}O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	16,97	16,83	16,42

I. 0,2645 Grm. Substanz gaben 0,0758 $BaSO_4$; diefs entspricht 0,0445 Ba.
II. 0,1415 Grm. Substanz gaben 0,0395 $BaSO_4$; diefs entspricht 0,0232 Ba.

Das *Strontium-* und *Calciumsalz* verhalten sich ebenso. *Behenolsaures Magnesium* scheidet sich als weifser Niederschlag ab, wenn man eine alkoholische Lösung von essigsaurem Magnesium mittelst der Säure fällt. Es kann aus siedendem Alkohol krystallisirt werden und hat dann die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{22}H_{39}O)_2\\ Mg\end{matrix}\right\}O_2 + 3H_2O$. Es schmilzt bei 130° und verliert dabei sein Krystallwasser. An der Luft verwittert es allmälig.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Mg	3,21	3,46	3,53
H_2O	7,22	6,94	6,69

I. 0,3282 Grm. Substanz gaben 0,0219 H_2O= 6,69 pC. und 0,0196 MgO = 0,0118 Mg = 3,85 pC. in Bezug auf das wasserfreie Salz = 3,53 pC. in Bezug auf das krystallisirte Salz.

II. 0,3285 Grm. Substanz gaben 0,0228 H_2O = 6,94 pC. und 0,0191 MgO = 0,01143 Mg = 3,73 pC. in Bezug auf das wasserfreie Salz = 3,46 pC. in Bezug auf das krystallisirte.

Der zu niedrige Wasser- und der zu hohe Magnesiumgehalt rühren wahrscheinlich von einer geringen Beimischung essigsauren Magnesiums her.

Das *Silbersalz*, $C_{22}H_{39}AgO_2$, aus salpetersaurem Silber dargestellt, ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	24,38	24,31	24,36

I. 0,3501 Grm. Substanz gaben 0,0851 Ag.
II. 0,2594 Grm. „ „ 0,0632 Ag.

II. *Bromide der Behenolsäure.* — Die Behenolsäure ist im Stande, 2 und 4 Aeq. Brom aufzunehmen und sich dadurch in Säuren zu verwandeln, welche der Formel nach in die Reihe der Oelsäure, resp. der Essigsäure gehören.

Läfst man zu 1 Aeq. Behenolsäure etwas mehr als 2 Aeq. Brom fliefsen, so erhält man unter schwacher Bromwasserstoffentwickelung eine feste weifse Säure, welche schwerer als Wasser ist und die Zusammensetzung $C_{22}H_{40}Br_2O_2$ hat. Dieses Dibromid bildet glänzende Blättchen, löst sich leicht in Alkohol und Aether und schmilzt zwischen 46 und 47° C.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Br	32,27	32,07	32,16

I. 0,1942 Grm. Substanz gaben 0,1464 AgBr = 0,0626 Br.
II. 0,256 Grm. Substanz gaben 0,1935 AgBr = 0,0823 Br.

Alkoholische Kalilauge entzieht dem Dibromid der Behenolsäure in der Kälte kein Brom, wohl aber bei mehrstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150°. Man erhält nach der Zersetzung mit HCl eine feste Masse, welche

hauptsächlich Behenolsäure enthält und nur durch etwas Oel verunreinigt ist. Eine wasserstoffärmere Säure konnte auf diese Weise nicht dargestellt werden.

Trägt man umgekehrt Behenolsäure in kleinen Portionen in überschüssiges Brom ein, so erfolgt jedes Mal ein lebhaftes Zischen, das von einer heftigen Bromwasserstoffentwickelung begleitet ist. Die Masse ist anfänglich geschmolzen, erstarrt aber bald und wird dann in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder daraus abgeschieden. Durch Auflösen in Alkohol erhält man sie in glänzenden biegsamen Blättchen, die aufserordentlich weich sind, bei 77 bis 78° C. schmelzen und die Zusammensetzung $C_{22}H_{40}Br_4O_2$ haben. Indessen wäre es auch möglich, und diefs würde die reichliche Bromwasserstoffentwickelung bei ihrer Darstellung erklären, dafs 2 Aeq. Brom substituirt und 2 addirt wären, ihr also die Formel $C_{22}H_{38}Br_4O_2$ zukäme, was sich aber durch die Analyse allein nicht entscheiden läfst.

	Berechnet nach der 1. Formel	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet nach der 2. Formel
Br	48,78	48,73	48,91	48,93

I. 0,1919 Grm. Substanz gaben 0,2186 AgBr = 0,093 Br.
II. 0,214 „ „ „ 0,2462 AgBr = 0,1047 Br.

Erhitzt man das Tetrabromid mit alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden auf 150 bis 160° C., so scheidet sich nach dem Zersetzen mit Salzsäure ein braun gefärbtes Oel ab, aus dem sich indessen keine feste krystallinische Säure erhalten läfst. Auch Natriumamalgam wirkt nur langsam auf das Tetrabromid und entzieht ihm selbst in der Siedehitze erst nach längerer Zeit alles Brom. Die dabei entstehende Säure ist wahrscheinlich Erucasäure, wie sich aus ihrem niedrigen Schmelzpunkt (33° C.) ergiebt.

III. *Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure.* — Gewöhnliche Salpetersäure wirkt selbst in

der Wärme nur langsam auf Behenolsäure ein, indem sie das unten näher beschriebene Oel erzeugt. Auch rothe rauchende Salpetersäure bildet in der Kälte fast nur dieses Oel; läfst man sie aber allmälig zu geschmolzener Behenolsäure fliefsen, so erzeugt fast jeder Tropfen eine kleine Explosion, und das Endproduct, welches man zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure mit Wasser wiederholt auswascht, besteht hauptsächlich aus drei Körpern: dem erwähnten Oel, einer neuen Säure $C_{22}H_{40}O_4$, welche ich Dioxybehenolsäure genannt habe, und einer anderen, ebenfalls bis jetzt unbekannten Säure $C_{11}H_{20}O_4$, der ich den Namen Brassylsäure gegeben habe. Das Oel ist das Hauptproduct, während die Säuren nur in geringer Menge entstehen.

1. *Dioxybehenolsäure.* Zur Trennung der drei Körper von einander löst man die halb feste, halb flüssige Masse in heifsem absolutem Alkohol. Beim Erkalten sondert sich der gröfste Theil der Dioxybehenolsäure ab, während das Oel in Lösung bleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man die Dioxybehenolsäure in kleinen glänzenden Schüppchen, die aber stets einen geringen gelblichen Stich haben und bei 90 bis 91° C. schmelzen. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol beträchlich schwerer löslich als Behenolsäure. Sie ist einbasisch, wie sich aus ihren Salzen ergiebt.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{22}	264	71,74	71,89	71,50
H_{40}	40	10,87	11,04	11,11
O_4	64	17,39	17,07	17,39
	368	100,00	100,00	100,00.

I. 0,2301 Grm. Substanz gaben 0,6066 CO_2 und 0,2287 H_2O; dieſs entspricht 0,1654 C und 0,0254 H.

II. 0,2821 Grm. Substanz gaben 0,7396 CO_2 und 0,2821 H_2O; dieſs entspricht 0,2017 C und 0,0314 H_2O.

Nach dem Schmelzen erstarrt sie krystallinisch. Von Salpetersäure wird sie gar nicht angegriffen.

Die *Alkalisalze* scheiden sich aus der alkoholischen Lösung in Krystallrinden ab, ebenso das *Ammoniumsalz.* Das *Baryum-*, *Strontium-* und *Calciumsalz* sind weifs und in Wasser sowie in Alkohol unlöslich.

Dioxybehenolsaures Silber, $C_{22}H_{39}AgO_4$, bildet einen weifsen Niederschlag, der am Lichte ziemlich beständig ist.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	22,73	22,64	22,57

I. 0,3092 Grm. Substanz gaben 0,070 Ag.
II. 0,2472 Grm. „ „ 0,0558 Ag.

2. *Das Oel aus der Behenolsäure.* Die alkoholische Lösung, aus welcher die Dioxybehenolsäure krystallisirt ist, sondert nach einiger Zeit ein gelbes Oel aus, das leichter als Wasser, aber schwerer als Alkohol ist. Zur Reinigung bringt man es in eine Retorte und destillirt es mit Wasserdämpfen über. In der Vorlage scheidet es sich dann auf dem Wasser in kleinen farblosen Tröpfchen von eigenthümlichem, durchdringendem Geruche ab, während in der Retorte eine gelb gefärbte Masse zurückbleibt, die nach kurzer Zeit zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt und aus einem Gemenge von Behenol- und Brassylsäure besteht. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Oeles ergab Zahlen, welche denen der Formel $C_{11}H_{20}O_3$ sehr nahe kommen, so dafs man es als den Aldehyd der Brassylsäure betrachten kann. Diese Vermuthung wird dadurch überdiefs fast zur Gewifsheit, dafs man durch Oxydation mittelst Brom die Säure aus ihm wirklich darstellen kann.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	66,00	65,56
H_{20}	20	10,00	10,49
O_3	48	24,00	23,95
	200	100,00	100,00.

0,2343 Grm. Substanz gaben 0,5632 CO_2 und 0,2213 H_2O; diefs entspricht 0,1536 C und 0,0246 H.

In Natronlauge löst es sich auf, wird aber durch Salzsäure wieder unverändert abgeschieden.

3. *Brassylsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$. Sie wird dadurch in ganz reinem Zustand erhalten, dafs man das rohe oder destillirte Oel einige Tage mit Brom und Wasser stehen läfst und die dann gebildeten Krystalle in einer grofsen Menge heifsen Wassers auflöst. Beim Erkalten scheidet sie sich in weifsen oder schwach röthlich gefärbten Schuppen aus, welche im Aeufseren mit der Sebacylsäure die gröfste Aehnlichkeit haben. Sie löst sich kaum in kaltem, schwer selbst in siedendem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 108°,5, ihr Erstarrungspunkt bei 105° C. Sie ist zweibasisch und hat die Formel $\left.\begin{matrix}C_{11}H_{18}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Die Reaction, nach welcher sie aus dem Oel entsteht, ist einfach folgende:

$$C_{11}H_{20}O_3 + H_2O + Br_2 = C_{11}H_{20}O_4 + 2\,HBr.$$

Den Namen Brassylsäure habe ich ihr gegeben, weil das zu ihrer Darstellung angewandte Rohmaterial, das Rüböl, aus den Brassica-Arten gewonnen wird. Eine andere Säure aus der Reihe der Oxalsäure entsteht hierbei nicht; das Molecul der Behenolsäure wird also bei der Sauerstoffaufnahme direct in zwei andere Gruppen gespalten mit je 11 Atomen Kohlenstoff.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{11}	132	61,11	60,93	61,12
H_{20}	20	9,26	9,67	9,39
O_4	64	29,63	29,40	29,49
	216	100,00	100,00	100,00.

I. 0,2732 Grm. Substanz gaben 0,6105 CO_2 und 0,238 H_2O; diefs entspricht 0,1665 C und 0,0264 H.

II. 0,3014 Grm. Substanz gaben 0,6754 CO_2 und 0,2547 H_2O; diefs entspricht 0,1844 C und 0,0283 H.

Die Brassylsäure bildet sich auch direct durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Erucasäure, aber ich habe noch nicht untersuchen können, ob nicht vielleicht auch die übrigen Glieder der Oxalsäurereihe gebildet werden, wie diefs bei allen anderen Fettsäuren der Fall ist.

Sie ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet vorzugsweise Salze, in denen beide typische Wasserstoffe durch Metall ersetzt sind.

Das neutrale *brassylsaure Natrium* und *Ammonium* sind in Wasser löslich und bilden kleine warzenförmige Krystalle.

Brassylsaures Calcium, $\left.\begin{matrix}C_{11}H_{18}O_2\\Ca\end{matrix}\right\rangle O_2 + 3H_2O$, wird aus dem Ammoniumsalz und essigsaurem Baryum erhalten. Es bildet eine weifse, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse.

	Berechnet	Gefunden
Ca	12,97	12,38
H_2O	17,53	17,23.

0,3076 Grm. Substanz gaben 0,0530 H_2O und 0,0534 CaO = 0,0381 Ca.

Brassylsaures Magnesium, *Blei*, *Kupfer* sind in Wasser und Alkohol unlöslich.

Brassylsaures Silber, $\left.\begin{matrix}C_{11}H_{18}O_2\\Ag_2\end{matrix}\right\rangle O_2$, bildet eine weifse schwere Masse, die in Wasser unlöslich ist und sich am Lichte allmälig violett färbt.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	50,23	50,05	50,11.

I. 0,3395 Grm. Substanz gaben 0,1698 Ag.
II. 0,3077 „ „ „ 0,1542 Ag.

IV. *Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Bromid der Erucasäure bei gewöhnlicher Temperatur.* — Vermischt man eine alkoholische Kalilösung mit einer alkoholischen Lösung des Erucasäuredibromids, so tritt eine lebhafte Erwärmung ein, die mit einer beträchtlichen Ausscheidung von Bromkalium verbunden ist. Man filtrirt dieses ab und zersetzt

die klare Lösung mit Salzsäure; dabei scheidet sich ein gelb gefärbtes Oel am Boden des Gefäfses aus, das mit Wasser wiederholt ausgewaschen und längere Zeit an einem kühlen Orte aufbewahrt wird. Es erstarrt dadurch zu einer festen, gelblichweifs gefärbten Masse, die den Analysen zufolge aus Monobromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$ besteht. Sie schmilzt bei 33 bis 34° C., erstarrt aber erst nach längerer Zeit wieder. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich und schwerer als dieses, und entsteht durch Abspaltung eines Aequivalentes HBr aus dem Dibromid der Erucasäure:

$$C_{22}H_{42}Br_2O_2 = HBr + C_{22}H_{41}BrO_2.$$

Indessen wird dabei zugleich noch eine kleine Menge Behenolsäure gebildet, so dafs das Endproduct bei den Analysen einen zu niedrigen Bromgehalt giebt.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Br	19,18	17,17	17,41.

I. 0,261 Substanz gaben 0,1006 AgBr = 0,0428 Br.
II. 0,2204 Substanz gaben 0,0902 AgBr = 0,0384 Br.

Die Bromkaliumbestimmung ergab dasselbe:

Bromid der Erucasäure	KBr gefunden	KBr berechnet
10 Grm.	2,358 Grm.	2,388 Grm.
21 „	4,5 „	4,95 „

V. *Bromid der Monobromerucasäure. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf dasselbe.* — Die Monobromerucasäure ist wie die Erucasäure eine ungesättigte Verbindung und deshalb im Stande, sich mit noch 2 Aeq. Brom zu vereinigen. Läfst man beide in Aequivalentverhältnissen aufeinander einwirken (16 Gew.-Th. Monobromerucasäure auf 7 Gew.-Th. Brom), so erhält man eine Verbindung von der Formel $C_{22}H_{41}Br_3O_2$, die bei 31 bis 32° schmilzt und in Alko-

hol und Aether leicht löslich ist. Ihr Salze sind fadenziehende Massen.

Alkoholische Kalilauge entzieht ihr sehr leicht 2 Aeq. Brom, aber es ist noch zweifelhaft, ob die beiden Brom einfach abgespalten werden und der dabei freiwerdende Sauerstoff zur Oxydation des Alkohols verwendet wird, oder ob sie in Gestalt von Bromwasserstoff austreten. Im ersten Fall würde Monobromerucasäure regenerirt, im zweiten aber eine neue Säure, *Monobrombehenolsäure*, erzeugt werden nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{41}Br_3O_2 - 2HBr = C_{22}H_{39}BrO_2.$$

Die Analyse allein kann über die Formel der entstehenden Säure keinen Aufschlufs geben, diefs mufs vielmehr späteren Untersuchungen vorbehalten werden.

berechnet nach der 1. Formel	gefunden I.	gefunden II.	berechnet nach der 2. Formel
Br 19,26	19,65	19,56	19,18

I. 0,315 Substanz gaben 0,1455 AgBr = 0,06192 Br.
II. 0,1879 „ „ 0,0864 AgBr = 0,0367 Br.

Die Bromkaliumbestimmung ergab Folgendes:

Angewendete Substanz	KBr gefunden	KBr berechnet
4,1	1,608	1,690

VI. *Einwirkung von Silberoxyd auf das Bibromid der Erucasäure.* — Wenn man das Dibromid der Erucasäure mit einem grofsen Ueberschufs von frisch gefälltem Silberoxyd unter Zusatz von Wasser zusammenreibt, so tritt nach einiger Zeit Erwärmung ein und das Anfangs weiche Gemenge wird hart und körnig. Zur Vollendung der Reaction ist es aber nothwendig, die Masse in einem Wasserbade mehrere Stunden hindurch zu erhitzen, bis sie eine braune Farbe angenommen hat. Sie wird dann durch Kochen mit Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene Oel durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigt. Dieses Oel besteht aus einem Ge-

menge zweier Säuren der flüssigen *Oxyerucasäure*, $C_{22}H_{42}O_3$, und der festen *Dioxybehensäure*, $C_{22}H_{44}O_4$, die nur als Nebenproduct entsteht und sich beim Stehen nach einiger Zeit zum Theil abscheidet. Ein Theil derselben bleibt indessen noch in der flüssigen Oxyerucasäure aufgelöst und diese wird deshalb mit Baryt verseift. Der entstehende Niederschlag wird mit Aether behandelt, in dem sich das oxyerucasaure Baryum auflöst. Die ätherische Lösung wird nach dem Abfiltriren abdestillirt und der Rückstand mit Salzsäure zersetzt. Die Oxyerucasäure scheidet sich dann als ein gelbliches Oel ab, das durch Auflösen in Alkohol gereinigt wird. Sie ist ziemlich dickflüssig, leichter als Wasser und darin unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischbar.

	berechnet		gefunden
C_{22}	264	74,58	74,30
H_{42}	42	11,86	12,01
O_3	48	13,56	13,69
	354	100,00	100,00

0,2132 Substanz gaben 0,5807 CO_2 und 0,2294 H_2O; dieſs entspricht 0,1584 C und 0,0255 H.

Ihre Entstehung erklärt sich auf die Weise, dafs das Bromid der Erucasäure unter dem Einflufs des überschüssigen Silberoxyds und der höheren Temperatur in Bromsilber und Monobromerucasäure zerfällt, und dafs die letztere mit Silberoxyd und Wasser sich zu Oxyerucasäure und Bromsilber umsetzt:

1) $C_{22}H_{41}Br_2Ag \cdot O_2 = AgBr + C_{22}H_{41}BrO_2$.
2) $C_{22}H_{41}BrO_2 + AgHO = AgBr + C_{22}H_{42}O_3$.

Indessen ist es ziemlich schwer, aus der Monobromerucasäure direct die Oxysäure zu gewinnen, und man thut am besten, zu ihrer Darstellung das Dibromid zu verwenden.

Ihre Salze sind amorphe fadenziehende Massen und mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. Das *Baryum-*

salz ist in Aether löslich, gab aber bei der Analyse doch keine stimmende Zahlen. Es enthält aber nicht mehr als 1 Aeq. Baryum.

Dioxybehensäure, $C_{22}H_{44}O_4$. Sie bildet sich stets in geringer Menge bei der Darstellung der Oxyerucasäure aus dem Dibromid, und zwar wahrscheinlich auf zwei Weisen. Das Dibromid zersetzt sich 1) mit Silberoxyd und Wasser in Bromsilber und Dioxybehensäure :

$$C_{22}H_{42}Br_2O_2 + 2\,AgHO = 2\,AgBr + C_{22}H_{44}O_4,$$

oder 2) die schon gebildete Oxyerucasäure addirt sich zu Silberoxydhydrat und giebt dioxybehensaures Silber :

$$C_{22}H_{42}O_2 + AgHO = C_{22}H_{43}AgO_4.$$

Zu ihrer Darstellung in gröfseren Mengen verfährt man noch nach einer anderen Methode. Man kocht Oxyerucasäure mit Kalilauge, wobei sich KHO zu ihr addirt und dioxybehensaures Kalium entsteht, das sich beim Erkalten in körnigen Krystallen ausscheidet:

$$C_{22}H_{42}O_2 + KHO = C_{22}H_{43}KO_4.$$

Aus dem Kalisalz wird sie durch Zersetzen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Sie bildet kleine körnige Krystalle, die sich in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leicht lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127° C. Nach dem Schmelzen erstarrt sie zu einer feinkörnigen krystallinischen Masse :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{22}	264	70,97	70,71	70,86
H_{44}	44	11,83	11,81	11,89
O_4	64	17,20	17,48	17,25
	372	100,00	100,00	100,00.

I. 0,2517 Substanz gaben 0,6526 CO_2 und 0,2670 H_2O; dieſs entspricht 0,1780 C und 0,0297 H.

II. 0,2327 Substanz gaben 0,6046 CO_2 und 0,2492 H_2O; dieſs entspricht 0,1649 C und 0,0277 H.

Die Dioxybehensäure ist einbasisch. Von ihren Salzen sind nur die der Alkalimetalle in Wasser und Alkohol löslich. Alle anderen sind in diesen Lösungsmitteln unlöslich.

Dioxybehensaures Natrium wird durch Sättigen der Säure mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellt. Es bildet körnige Krystalle, die in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Es schmilzt bei 205° C.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Na	5,84	5,75	5,85.

I. 0,3323 Substanz gaben 0,044 Na_2CO_3 = 0,0191 Na.
II. 0,3017 Substanz gaben 0,0407 Na_2CO_3 = 0,01766 Na.

Das Kalium- und Ammoniumsalz sind dem vorigen ähnlich.

Dioxybehensaures Baryum, $\left.\begin{matrix}(C_{22}\overset{\prime\prime\prime}{H}_{41}O)_2\\ H_4Ba\end{matrix}\right\}O_6$, wird durch Fällen des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ dargestellt. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich:

	berechnet	gefunden
Ba	15,58	15,26

0,2073 Substanz gaben 0,0538 $BaSO_4$ = 0,0316 Ba.

Das *Blei-* und das *Silbersalz* sind weifs und unlöslich.

VII. *Einwirkung der Salpetersäure auf Erucasäure. Brassidinsäure.* — Ueber die Einwirkung der salpetr. Säure auf Erucasäure finden sich in der chemischen Literatur nur zwei Angaben, die sich überdiefs noch geradezu widersprechen. Websky*) erhielt dadurch, dafs er Erucasäure auf Salpetersäure brachte, in welcher sich Quecksilber auflöste, eine Säure, die bei 60° schmolz, aber genau dieselbe Zusammensetzung wie die Erucasäure besafs. Otto**) behauptet dagegen, dafs salpetrige Säure gar keine Einwirkung auf Erucasäure ausübe.

*) Websky, a. a. O.
**) Otto, a. a. O.

Mir ist es indessen doch gelungen, aus ihr eine der Elaïdinsäure homologe Säure darzustellen. Dafs die aus Senföl (Otto) dargestellte Säure von der aus Rüböl (Websky) dargestellten in dieser Beziehung verschieden sein sollte, ist ziemlich unwahrscheinlich, da sie nach Städeler*) ja in allen anderen Eigenschaften übereinstimmen. Otto hat also wahrscheinlich die Einwirkung der salpetrigen Säure nicht lange genug fortgesetzt.

Zur Darstellung der neuen isomeren Säure, für welche ich den Namen *Brassidinsäure* vorschlage, verfährt man auf folgende Weise. Man erhitzt Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure so lange auf 60 bis 70°, bis eine Gasentwickelung eintritt, und taucht dann die Schale sofort in kaltes Wasser. Der Inhalt erstarrt sehr schnell und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Im reinen Zustand bildet die Brassidinsäure weifse glänzende Blättchen, die bei 60° schmelzen und bei 54° wieder erstarren. Beim Abkühlen nach dem Schmelzen bildet sie sternförmig gruppirte Nadeln. Beim Reiben wird sie leicht electrisch. In Alkohol und Aether löst sie sich, obgleich nicht so leicht wie die Erucasäure:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{22}	264	78,10	77,80	77,83
H_{42}	42	12,42	12,45	12,64
O_2	32	9,48	9,75	9,53
	338	100,00	100,00	100,00.

I) 0,2756 Substanz gaben 0,7862 CO_2 und 0,3089 H_2O; dies entspricht 0,2144 C und 0,03432 H.

II) 0,2629 Substanz gaben 0,7503 CO_2 und 0,2992 H_2O; dies entspricht 0,2046 C und 0,0332 H.

Die bei der Darstellung der Brassidinsäure auftretende Gasentwickelung rührt davon her, dafs ein Theil der Eruca-

*) Städeler a. a. O.

säure höher oxydirt wird. Die dabei entstehende salpetrige Säure bewirkt dann die Ueberführung des anderen gröfseren Theils in Brassidinsäure. Gleichzeitig entsteht auch noch ein dunkel gefärbtes Oel, das ich indessen nicht näher untersucht habe.

Die Brassidinsäure ist eine ziemlich starke einbasische Säure. Ihre alkoholische Lösung röthet sogar das Lackmuspapier. Die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich und krystallisiren, die übrigen sind darin unlöslich, nur das Magnesiumsalz kann aus Alkohol in Krystallen dargestellt werden.

Brassidinsaures Natrium, aus der freien Säure und Natronlauge erhalten, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in schönen glänzenden Blättchen, die leicht electrisch werden. Es schmilzt erst über 200° C. und färbt sich dabei braun :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Na	6,39	6,40	6,20

I. 0,3110 Substanz gaben 0,0459 Na_2CO_3 = 0,0199 Na.
II. 0,3343 „ „ 0,0475 Na_2CO_3 = 0,0206 Na.

Brassidinsaures Kalium scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen, aber deutlichen Krystallschuppen ab. *Brassidinsaures Baryum, Calcium, Blei* und *Silber* sind in Wasser und Alkohol unlöslich. Das *Magnesiumsalz*, in Wasser unlöslich, kann aus Alkohol in Krystallen erhalten werden.

VIII. *Bromid der Brassidinsäure*, $C_{22}H_{42}Br_2O_2$. Läfst man Brom tropfenweise zu Brassidinsäure fliefsen, die auf Wasser schwimmt, so verschwindet die Farbe desselben sofort. Die Säure wird an den Boden des Gefäfses gezogen und fängt an zu schmelzen. Man läfst den Ueberschufs des Broms an der Luft verdunsten und reinigt durch Umkrystal-

lisiren aus Alkohol. Das Bromid der Brassidinsäure bildet kleine farblose Krystalle, und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Bromid der Erucasäure, das keine Spur von Krystallisation zeigt. Es schmilzt bei 54° C., also 12° höher als das Bromid der Erucasäure, und erstarrt wieder bei 38 bis 40° C.:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{22}	264	53,01	—	—	53,21
H_{42}	42	8,44	—	—	8,91
Br_2	160	32,13	31,86	32,12	—
O_2	32	6,42	—	—	—
	498	100,00			

I. 0,1995 Substanz gaben 0,1494 AgBr = 0,0635 Br.
II. 0,1992 „ „ 0,1505 AgBr = 0,064 Br.
III. 0,2695 Substanz gaben 0,5258 CO_2 und 0,2162 H_2O; diefs entspricht 0,1434 C und 0,024 H.

Das Bromid der Brassidinsäure ist gerade eben so wie die freie Säure eine sehr beständige Verbindung. Von alkoholischer Kalilauge wird es selbst beim Kochen nicht angegriffen. Auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 170 bis 180° ist fast gar kein Bromkalium abgeschieden; erst bei 210 bis 220° werden die beiden Atome Brom als HBr herausgenommen und Behenolsäure gebildet.

Auch Natriumamalgam wirkt nur sehr langsam ein. Beim Erhitzen auf 100° ist das Brom erst nach 8 bis 10 Tagen vollständig entfernt; die dabei entstehende Säure ist Brassidinsäure, wie sich aus ihrem Schmelzpunkt und ihren anderen Eigenschaften ergab.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe.

XLV. Ueber Oxyphenylendisulfonsäure;

von Dr. *C. Weinhold.*

Bei der Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Phenol bildet sich neben der Phenyloxydschwefelsäure, besonders wenn man überschüssige Schwefelsäure anwendet und die Mischung erhitzt, noch eine zweite Säure, welche sich von jener unter Andern dadurch unterscheidet, dafs sie beim Neutralisiren mit kohlensaurem Blei ein in kaltem Wasser schwer lösliches basisches Bleisalz liefert. Ich habe diese Beobachtung benutzt, um sie von der Phenyloxydschwefelsäure zu trennen.

Diese Säure, welche ich „*Oxyphenylendisulfonsäure*“ nenne, ist zweibasisch und nach der Formel:

$$2\ HO\,.\,(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$$

zusammengesetzt. Sie steht zu der Phenylendisulfonsäure (Disulfobenzolsäure) in gleicher Beziehung, wie die Aepfelsäure zur Bernsteinsäure:

$$\underbrace{2\ HO\,.\,(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} \qquad \underbrace{2\ HO\,.\,(C_4H_4O_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Aepfelsäure}}$$

$$\underbrace{2\ HO\,.\,(C_{12}H_4)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Phenylendisulfonsäure}} \qquad \underbrace{2\ HO\,.\,(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Oxyphenylendisulfonsäure.}}$$

Als zweckmäfsigste und ergiebigste Darstellungsmethode der Oxyphenylendisulfonsäure hat sich folgende erwiesen. Auf krystallisirte Phenylsäure, welche sich in einem mit Eis umgebenen Kolben befindet, wird wasserfreie Schwefelsäure

in reichlicher Menge destillirt. Die Reaction ist Anfangs sehr heftig, doch erfolgt bei guter Abkühlung keine tiefer gehende Zersetzung des Phenols. Man gewinnt so eine wachsartig erstarrte, röthliche Masse, welche beim Erwärmen leicht zu einer dicken ölartigen Flüssigkeit schmilzt. Zur Vollendung der Reaction ist es nöthig, diese Masse etwa noch zwei Stunden lang im Wasserbade zu erhitzen.

Das Product wird mit viel Wasser verdünnt, und darauf mit mindestens so viel kohlensaurem Blei versetzt, dafs die freie Schwefelsäure vollständig an Blei gebunden ist. Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte saure Flüssigkeit wird hernach heifs mit kohlensaurem Blei vollkommen neutralisirt und rasch filtrirt. Das neutrale oxyphenylendisulfonsaure Bleioxyd hat die Eigenschaft, sich beim Erkalten der wässerigen Lösung in lösliches saures und schwerlösliches basisches Salz zu zersetzen. Daher kommt es, dafs die erkaltende Lösung sich alsbald trübt und schuppige Krystalle des basischen Salzes in reichlicher Menge absetzt. Die davon getrennte saure Salzlösung giebt bei wiederholten gleichen Behandlungen mit kohlensaurem Blei noch eine zweite und dritte Portion des basischen Salzes, und in der Mutterlauge bleibt zuletzt phenyloxydschwefelsaures Salz zurück.

Um aus dem unlöslichen basischen Bleisalze die freie Säure darzustellen, zerlegt man dasselbe etwa zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das saure lösliche Salz entsteht, aus dessen vom schwefelsauren Blei abfiltrirter Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt wird.

Die so erhaltene wässerige Lösung der Oxyphenylendisulfonsäure hat einen sauren Geschmack, ist völlig farb- und geruchlos, und verträgt Eindampfen bei Siedehitze ohne Zersetzung. Nach mehrwöchentlichem Stehen der syrupartigen Säurelösung über Schwefelsäure erhält man sie in farblosen,

sternförmig gruppirten seideglänzenden Krystallen, die an der Luft rasch zerfliefsen, und wie in Wasser so auch in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Sie schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich über 100° C. unter Bildung von Schwefelsäure und Ausgabe des Geruchs von Phenol.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der basischen Bleiverbindung in Wasser und gewöhnlichem Alkohol leicht löslich und deshalb grofsentheils schwer zum Krystallisiren zu bringen. Sie vertragen meist eine ziemlich hohe Temperatur, und lassen sich mit überschüssiger Kalilauge in hermetisch verschlossener Glasröhre bis 180° C. erhitzen, ohne verändert zu werden. Durch Behandlung mit Salpetersäure, mit Chlor, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, wie auch durch Jodwasserstoffsäure werden sie unter Bildung von Schwefelsäure zerstört.

Das *oxyphenylendisulfonsaure Kali :*

$$2\,KO\,.\,(C_2H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2 + HO,$$

durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt schwierig in farblosen monoklinischen Prismen, die erst über 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Die Krystalle gaben beim Erhitzen auf 180° C. 1,95 pC. Wasser aus. Nach obiger Formel berechnen sich 2,6 pC.

Oxyphenylendisulfonsaurer Baryt :

$$2\,BaO\,.\,C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2 + 8\,HO,$$

krystallisirt in glänzenden monoklinischen Säulen, welche schon bei gelinder Wärme einen Theil ihres Krystallwassers verlieren, und dabei oberflächlich verwittern. Die letzten Mengen des Krystallwassers gehen erst über 225° C. fort. Das Salz ist in absolutem Alkohol unlöslich. Die zu den folgenden analytischen Bestimmungen benutzten Mengen waren über Schwefelsäure getrocknet.

1,189 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,298 Wasser und 0,673 Kohlensäure = 2,7 pC. Wasserstoff und 15,4 pC. Kohlenstoff.

1,3005 Grm. mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,6585 schwefelsauren Baryt = 33,3 pC. Baryt.

0,923 Grm. wurden mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgekocht und die noch in Lösung befindliche Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden so erhalten 0,911 Grm. schwefelsaurer Baryt = 13,5 pC. Schwefel.

1,151 Grm. verloren beim Erhitzen auf 225° C. 0,1762 Wasser = 15,3 pC. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende atomistische Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
2 BaO	33,19	33,31
C_{12}	15,62	15,43
H_4	0,87	1,07
S_4	13,88	13,54
O_{12}	20,82	—
8 HO	15,62	15,30
	100,00	

Oxyphenylendisulfonsaures Bleioxyd. — Das neutrale Salz ist schwierig rein darzustellen, weil es, besonders in wässeriger Lösung, sich leicht in basisches und saures Salz zerlegt. Durch langsame Verdunstung erhält man es in nadelförmigen Krystallen.

Basisches Salz :

$$2\ PbO\,.\,(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2 + PbO + 5\ HO.$$

Es fällt beim Erkalten der concentrirten wässerigen Lösung des neutralen Salzes in Form atlasglänzender, talkartig sich anfühlender Krystallschuppen nieder, und ist sowohl in Wasser wie auch in Alkohol sehr schwer löslich.

Von der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben :

0,903 Grm. dnrch Fällen mit Schwefelsäure 0,673 schwefelsaures Blei = 54,2 pC. Bleioxyd.

1,6606 Grm. wurden mit Salpeter und kohlensaurem Natron zerschmolzen; das Product wurde darauf mit verdünnter Sodalösung ausgekocht und die mit Salzsäure schwach übersättigte klare Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden 1,252 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten = 10,0 pC. Schwefel.

0,615 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,084 Wasser und 0,2542 Kohlensäure = 1,5 pC. Wasserstoff und 11,3 pC. Kohlenstoff.

2,120 Grm. bei 125° C. im Luftbade getrocknet verloren 0,1553 Grm = 7,3 pC. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende atomistische Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
3 PbO	54,34	54,17
C_{12}	11,70	11,27
H_4	0,65	0,70
S_4	10,40	10,04
O_{12}	15,60	—
5 HO	7,31	7,31
	100,00	

Ein Theil desselben Bleisalzes wurde durch Erhitzen auf 125° C. von allem Wasser befreit und dann nach denselben Methoden analysirt.

1,1653 Grm. der entwässerten Verbindung gaben 0,9206 schwefelsaures Bleioxyd = 58,1 pC. Bleioxyd.

0,7427 Grm. gaben 0,610 schwefelsauren Baryt = 11,3 pC. Schwefel.

1,512 Grm. gaben 0,122 Wasser und 0,694 Kohlensäure = 0,9 pC. Wasserstoff und 12,5 pC. Kohlenstoff.

Diese Zahlen stimmen mit der nach der Formel :

$$2\ PbO\,.\,(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2 + PbO$$

berechneten procentischen Zusammensetzung sehr gut überein.

	berechnet	gefunden
3 PbO	58,63	58,14
C_{12}	12,62	12,51
H_4	0,70	0,89
S_4	11,22	11,28
O_{12}	16,83	—
	100,00.	

Jenes basische Bleisalz hat die Eigenschaft, sowohl mit oxyphenylendisulfonsaurem Ammoniak, wie auch mit essigsaurem Bleioxyd leicht lösliche Doppelverbindungen einzugehen. Daher kommt es, dafs der durch Fällen des neutralen oder sauren Bleisalzes mit Ammoniak erzeugte Niederschlag sehr bald wieder verschwindet.

Mit Kupferoxyd verbindet sich die Oxyphenylendisulfonsäure in zwei Verhältnissen und bildet damit ein neutrales und ein basisches Salz. Das neutrale Salz bildet hellblaue, sehr leicht lösliche Krystalle, das basische Salz ist weniger leicht löslich und von saftgrüner Farbe.

Das Manganoxydulsalz krystallisirt gut in blafsrothen, in Alkohol schwer löslichen Prismen.

Sehr geringe Krystallisationsfähigkeit zeigen die Salze von Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxyd.

Bemerkungen zu obiger Abhandlung;

von *H. Kolbe.*

Vorstehende Untersuchung der Oxyphenylendisulfonsäure hat Dr. Weinhold schon Anfang vorigen Jahres ausgeführt und im Juli 1866 der hiesigen philosophischen Facultät als Dissertationsschrift eingereicht. Ich bemerke dieſs ausdrücklich deshalb, weil Kekulé Ende vorigen Jahres in der Zeitschrift für Chemie, Bd. 9, S. 693 eine kurze Notiz über denselben Gegenstand veröffentlicht hat, und es leicht den Schein gewinnen könnte, als habe Dr. Weinhold in die Arbeit von Kekulé eingegriffen.

Ob Weinhold's Oxyphenylendisulfonsäure mit Kekulé's Phenoldisulfosäure identisch ist, darüber mag ich mir im Augenblicke kein Urtheil erlauben. Denn wenn schon die Entstehungsweise beider Säuren dieselbe ist, so ist einer-

seits aus Kekule's Mittheilungen nicht ersichtlich, wie er dieselbe von der gleichzeitig auftretenden Phenyloxydschwefelsäure getrennt hat, anderseits stimmen einige Angaben Kekulé's nicht mit denen Weinhold's überein. — So verliert nach Kekulé das Barytsalz seine acht Atome Krystallwasser schon bei 160° C., nach Weinhold dagegen erst bei 225° C. Das Barytsalz von gleicher Zusammensetzung, welches Griefs (diese Annalen Bd. CXXXVII, S. 69) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Schwefelsäure-Diazobenzol und nachherige Neutralisation mit kohlensaurem Baryt erhalten hat, und welches Kekulé mit seinem phenoldisulfosauren Baryt für vollständig identisch erklärt, ist nach Griefs in kaltem Wasser schwer löslich, Weinhold's Barytsalz dagegen ist auch in kaltem Wasser leicht löslich, u. a. m. Auch ist bemerkenswerth, dafs Kekulé das schwerlösliche basische Bleisalz nicht erwähnt, welches für die Reindarstellung der Säure so wichtig ist. — Obgleich Kekulé erklärt, er habe sich mit der genaueren Untersuchung der Salze der Phenoldisulfosäure für den Augenblick nicht aufhalten wollen, so möchte ich doch wünschen, dafs er sich durch obige Arbeit von Weinhold veranlafst sehen möchte, jene Untersuchung wieder aufnehmen zu lassen.

XLVI. Ueber Aetherschwefelsäuren und ätherschweflige Säuren;

von *H. Kolbe.*

Unter Aetherschwefelsäuren versteht man wohl allgemein die einbasischen Säuren, welche aus den Alkoholen durch directe Vereinigung mit Schwefelsäure hervorgehen. Auch

darin stimmen, wie ich glaube, die meisten Chemiker überein, dafs die ätherschwefelsauren Salze als neutrale schwefelsaure Salze zu betrachten sind, welche sich von den unorganischen Salzen der zweibasischen Schwefelsäure dadurch unterscheiden, dafs das eine der beiden basischen Oxyde stets das Oxyd eines Alkoholradicals ist, welches sich schwieriger als das zweite, unorganische basische Oxyd durch andere stärkere Basen substituiren läfst, was früher zu der Meinung Veranlassung gab, jene basischen Oxyde seien integrirende Bestandtheile der einbasischen Säuren, welche eben dieser Auffassung den Namen »*Aetherschwefelsäuren*« verdanken.

Die Wahrnehmung, dafs die meisten, wenn nicht alle Aetherschwefelsäuren mit Baryt in Wasser lösliche Salze geben, fällt gegenwärtig nicht so wie früher gegen die Vorstellung ins Gewicht, dafs sie wirklich Schwefelsäure enthalten, da wir uns gewöhnt haben, die Nichtfällbarkeit des Silbers durch Kochsalz in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so wie die Nichtfällbarkeit des Eisenoxyds durch Kali aus einer Weinsteinsäure haltenden Flüssigkeit u. a. m. nicht mehr für abnorme Erscheinungen zu halten.

Mit der Stabilität, welche die ätherschwefelsauren Salze in wässeriger Lösung haben, wenn sie etwas freies Alkali beigemengt enthalten, contrastirt in auffallendem Grade die leichte Zersetzbarkeit der wässerigen Säurelösungen oder der mit etwas Säure versetzten Lösungen ihrer Salze.

Von der Regel, dafs die Aetherschwefelsäuren beim Kochen der wässerigen Lösungen in Schwefelsäure und die betreffenden Alkohole zerfallen, macht *eine* Verbindung, nämlich die durch Vereinigung von Phenyloxydhydrat mit Schwefelsäure entstehende Phenyloxydschwefelsäure eine Ausnahme.

Die Erfahrung, dafs bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die normalen Alkohole von beiden immer ein

grofser Theil unverbunden bleibt, gegenüber der Leichtigkeit, womit sich Phenyloxydhydrat und Schwefelsäure, zu gleichen Aequivalenten gemischt, vollständig mit einander verbinden, sodann die eben erwähnte Erscheinung, dafs die aus den normalen Alkoholen hervorgehenden Aetherschwefelsäuren in wässeriger Lösung durch Erhitzen so leicht zersetzt werden, wogegen die Phenyloxydschwefelsäure dabei kaum verändert wird, ferner die Eigenschaft der normalen ätherschwefelsauren Salze, beim Erhitzen mit Cyankalium, Schwefelcyankalium, cyansaurem Kali u. s. w. die entsprechenden flüchtigen Aether zu erzeugen, verglichen mit der Schwierigkeit resp. Unmöglichkeit, auf gleiche Weise aus den phenyloxydschwefelsauren Salzen die entsprechenden Phenyläther darzustellen, diese und andere Erfahrungen geben der Vermuthung Raum, dafs die Phenyloxydschwefelsäure anders constituirt sei, als die anderen Aetherschwefelsäuren, welche Annahme einen weiteren Halt noch dadurch gewinnt, dafs das Phenyloxydhydrat unzweifelhaft nicht zu den normalen Alkoholen gehört, allein schon deshalb nicht, weil ihm die Fähigkeit abgeht, ein Aldehyd und eine zugehörende Säure zu liefern.

Ich habe schon früher mit Lautemann*) in Ueberlegung gezogen, ob das Phenol nicht eine dem Benzol analoge Zusammensetzung habe, und ob es nicht, wie dieses als Phenylwasserstoff betrachtet wird, als Oxyphenylwasserstoff aufzufassen sei :

Benzol : $(C_{12}H_5)H$

Phenol $(C_{12}H_5O_2)H$

welche Auffassung u. A. die Entstehung der Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure und ihre Zersetzung beim Erhitzen am Einfachsten interpretirt.

*) Diese Annalen CXV, 180.

Diese Vorstellung, welche wir damals wieder aufgaben, gewann für mich später*) wieder gröfsere Wahrscheinlichkeit, besonders als sich zeigte, dafs die Phenyloxydschwefelsäure auch in ihrem Verhalten gegen Fünffach-Chlorphosphor von den normalen Aetherschwefelsäuren sehr abweicht. Denn während, wie Dr. Glutz gefunden hat, das ätherschwefelsaure Kali beim Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor unter Bildung von Schwefelsäurechlorid ganz zerstört wird, verhält das phenyloxydschwefelsaure Kali bei gleicher Behandlung sich mehr dem äthylschwefelsauren Kali analog, da es kein Schwefelsäurechlorid, sondern eine organische, Schwefel und Chlor haltende Verbindung liefert, die vermuthlich eine dem Aethylschwefelsäurechlorid entsprechende Zusammensetzung hat.

Ein weiteres Argument für die durch jene Erfahrungen unterstützte Annahme, die Phenyloxydschwefelsäure habe eine der Phenylschwefelsäure : $(C_{12}H_5)[S_2O_4]O.HO$ analoge Zusammensetzung, wie die Formel : $(C_{12}H_5O_2)[S_2O_4]O.HO$ ausdrückt, d. h. sie sei ein Derivat der Schwefelsäure, und enthalte eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome derselben durch Oxyphenyl ($C_{12}H_5O_2$) ersetzt, schien mir die von Dr. Weinhold (S. 58) gemachte Erfahrung zu enthalten, dafs nämlich diese letzte Säure gerade so wie die Phenylschwefelsäure durch Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure in die zweibasische Oxyphenylendisulfonsäure : $(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2.2HO$ übergeht, ein Verhalten, welches bis dahin bei keiner der eigentlichen Aetherschwefelsäuren beobachtet war.

Um zu prüfen, ob und wie weit diesem Verhalten für die Beurtheilung jener Frage Werth beizulegen sei, veran-

*) Das chemische Laboratorium der Universität Marburg u. s. w. S. 168.

lafste ich Dr. Meves, zu untersuchen, wie sich äthyloxydschwefelsaurer Baryt gegen wasserfreie Schwefelsäure verhalte. Derselbe fand *), dafs die Aetherschwefelsäure hierbei nicht, wie erwartet war, zerstört wird, sondern sich einfach in die isomere Isäthionsäure umwandelt, welche durch weitere Behandlung mit Schwefelsäure zuletzt in Oxyäthylendisulfonsäure : $(C_4H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2 . 2\,HO$ übergeht, und sich also in dieser Hinsicht der Phenyloxydschwefelsäure analog verhält.

Nach diesen Erfahrungen halte ich es nicht für unwahrscheinlich, dafs die Phenylsäure, wenn sie wirklich ein Oxydhydrat ist, im ersten Stadium der Einwirkung der Schwefelsäure eine der Aetherschwefelsäure ähnlich constituirte Phenyloxydschwefelsäure giebt, die dann nachher, ähnlich wie die Aetherschwefelsäure, aber viel leichter sich in die isomere Oxyphenylschwefelsäure umsetzt.

Ob das Phenol eine dem Benzol analoge Verbindung, d. h. Oxybenzol : $(C_{12}H_5O_2)H$, oder gleich den Alkoholen ein wirkliches Oxydhydrat sei, wie die Formel : $(C_{12}\dot{H}_5)O . HO$ ausdrückt, dürfte im Augenblick schwer zu entscheiden sein, da eben so viele Beobachtungen dafür, wie dagegen sprechen. Eins jedoch erachtè ich als zweifellos, nämlich dafs, wenn es gleich den Alkoholen ein Oxydhydrat ist, es keinenfalls die innere Constitution der Alkohole besitzt.

Die normalen primären Alkohole enthalten ausnahmslos zwei durch Sauerstoff leicht ersetzbare typische Wasserstoffatome. Sie sind als Verbindungen des vierwerthigen Stammradicals C_2 zu definiren, welche neben zwei selbstständig functionirenden (typischen) Wasserstoffatomen stets (wenn wir vom Methylalkohol selbst absehen) ein Alkoholradical

*) Die betreffende Abhandlung erscheint im nächsten Hefte.

und die Gruppe O.HO enthalten, wie die Formel des Aethylalkohols : $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}[C_2]O.HO$ symbolisch ausdrückt.

Dem Phenyloxydhydrat fehlen entschieden die beiden typischen Wasserstoffatome, und eben deshalb geht ihm die Fähigkeit ab, ein Aldehyd und die zugehörende Säure zu liefern.

Man könnte sich vorstellen, dafs das Phenyloxydhydrat da, wo die eigentlichen Alkohole zwei Wasserstoffatome und ein Alkoholradical enthalten, oder wo das Methyloxydhydrat $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}[C_2]O.HO$ drei Wasserstoffatome besitzt, ein dreiwerthiges Radical von der Zusammensetzung : $(C_{10}H_5)'''$ führt, wonach die Zusammensetzung des Phenyloxydhydrats durch die Formel : $(C_{10}H_5)'''[C_2]O.HO$ auszudrücken sein würde. Verbindungen dieser Art sind bis jetzt zwar noch nicht bekannt, doch läfst sich gegen die Möglichkeit ihrer Existenz um so weniger ein Einwand erheben, als wir im Cyan ein jenem Phenylradical : $(C_{10}H_5)C_2$ ähnliches Radical kennen, wo die Sättigungscapacität desselben vierwerthigen Stammradicals C_2 ebenfalls durch ein dreiwerthiges Radical bis zu drei Viertel befriedigt ist :

Cyan $N'''C_2$

Phenyl $(C_{10}H_5)'''C_2$

Ich unterlasse es, diese vermuthungsweise ausgesprochene Idee jetzt weiter auszuführen, und begnüge mich, jene Frage angeregt zu haben.

Da gleich der Schwefelsäure fast alle anderen zweibasischen Säuren, sogar die schwache Kohlensäure, den Aetherschwefelsäuren entsprechende Verbindungen eingehen, so ist von vornherein zu erwarten, dafs auch die zweibasische schweflige Säure eine ätherschweflige Säure oder solche schwefligsaure

Salze liefert, welche neben einem Atom Metalloxyd ein Atom eines Alkyloxyds*) enthalten, deren Analogie mit den ätherschwefelsauren Salzen folgende Formeln veranschaulichen mögen :

Aetherschwefelsaures Kali : $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\}S_2O_6$

Aetherschwefligsaures Kali : $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\}S_2O_4$.

Auffallender Weise — und diefs ist bezeichnend für die jetzige Zeit, wo auf das Formelschreiben zu grofses Gewicht gelegt und über dem Formuliren der innere Zusammenhang der Erscheinungen häufig übersehen wird — werden als ätherschwefligsaure Salze von vielen Chemikern die Salze derjenigen organischen Schwefelsäuren angesehen, welche durch Oxydation der Mercaptane oder Zweifach-Schwefelalkyle mittelst Salpetersäure, sowie durch Behandlung vieler Kohlenwasserstoffe mit concentrirter Schwefelsäure entstehen. Diese Auffassung ist deshalb auffallend und befremdend, weil diese Säuren, die ich Alkylschwefelsäuren nenne, da ich sie als Derivate der Schwefelsäure betrachte, welche an Stelle eines Sauerstoffatoms der Schwefelsäure ein Alkoholradical enthalten, mit den Aetherschwefelsäuren und den anderen Aethersäuren weder hinsichtlich ihrer Bildungsweise noch auch in ihrem chemischen Verhalten die mindeste Aehnlichkeit haben.

Vergleichen wir die Aethyloxydschwefelsäure :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O_2$$

und die irriger Weise für äthyloxydschweflige Säure gehaltene Aethylschwefelsäure : $(C_4H_5)[S_2O_4]O.HO$ als Repräsentanten dieser beiden Säuregruppen mit einander.

---

*) Ich gebrauche das kurze Wort „*Alkyl*“ für „Alkoholradical“ und sage demnach oben statt : ein Atom des Oxyds eines Alkoholradicals, viel kürzer : ein Atom eines Alkyloxyds.

Jene ist in wässeriger Lösung eben so unbeständig und durch Erhitzen derselben eben so leicht zersetzbar, als diese sich durch grofse Stabilität auszeichnet; und so leicht es gelingt, aus jener Schwefelsäure frei zu machen, so erfolglos sind die Versuche geblieben, diese bei gleicher Behandlung in schweflige Säure oder ein schwefligsaures Salz und Alkohol zu zerlegen. — Die Alkalisalze der ersteren, mit essigsaurem Kali, Schwefelkalium, Schwefelcyankalium u. A. trocken gemengt und erhitzt, liefern reichliche Mengen Essigäther, Schwefeläthyl, Schwefelcyanäthyl u. s. w., die Salze der letzteren geben unter gleichen Bedingungen keine Spur davon. — Aetherschwefelsaures Kali mit Fünffach-Chlorphosphor erwärmt, erzeugt unter Zersetzung Chloräthyl, Schwefelsäurechlorid und andere Producte, das äthylschwefelsaure Kali giebt bei gleicher Behandlung nur Aethylschwefelsäurechlorid und Chlorkalium.

Endlich verdient auch noch die Thatsache Beachtung, dafs, so leicht sonst die schwefligsauren Verbindungen beim Erhitzen mit starker Salpetersäure Schwefelsäure erzeugen, jene Aethylschwefelsäure und überhaupt die analog constituirten Alkylschwefelsäuren sogar mit rauchender Salpetersäure erhitzt werden können, ohne zersetzt und oxydirt zu werden.

Diese und ähnliche Erwägungen haben mir die Vorstellung, dafs jene durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe und die durch Oxydation der Mercaptane und der Schwefelalkyle mittelst Salpetersäure entstehenden Säuren den Aetherschwefelsäuren analog constituirt, d. h. als ätherschweflige Säuren zu betrachten seien, von jeher als durchaus unzulässig und irrig erscheinen lassen. Schon vor längerer Zeit habe ich über diesen Gegenstand in meinem Lehrbuch der org. Chemie Bd. II, S. 746 geäufsert: Um festzustellen, dafs die wirklichen ätherschwefligen

Säuren ganz andere Eigenschaften haben als die Alkylschwefelsäuren, und dafs sie sehr unbeständige Körper seien, dazu bedürfe es meines Erachtens kaum noch des Experiments.

Dieses Experiment würde in der Erzeugung von Salzen einer wirklichen ätherschwefligen Säure zu bestehen haben. Ein solches Salz ist in dem mit dem äthylschwefelsauren Kali isomeren ätherschwefligsaurem Kali jetzt von Dr. Warlitz (s. d. folgende Abhandlung) dargestellt. Derselbe hat bestätigt, was vorauszusehen war, dafs die ätherschweflige Säure eine sehr unbeständige Säure ist, und ganz andere Eigenschaften hat, wie die isomere sehr stabile Aethylschwefelsäure. Damit ist die Hypothese, dafs die Alkylschwefelsäuren ätherschweflige Säuren seien, welche wirklich nie einen andern Halt gehabt hat, als die bequeme Formulirung, auch noch dieses Scheins von Begründung beraubt.

XLVII. Ueber die der Aethylschwefelsäure isomere ätherschweflige Säure;

von Dr. *R. Warlitz.*

Obgleich die kürzlich von Endemann*) veröffentlichten Versuche, welche die Darstellung der mit der Aethylschwefelsäure isomeren ätherschwefligen Säure bezweckten, nicht zu dem erstrebten Resultate geführt haben, so hielt Professor Kolbe die Frage damit noch nicht für erledigt, und veranlafste mich zur Anstellung neuer Versuche in jener Richtung, welche in der That den erwarteten günstigen Erfolg gehabt haben. Endemann hat gefunden, dafs das schwefligsaure Aethyloxyd bei anhaltendem Erhitzen mit wässeriger

*) Diese Annalen CXL, 333.

Kalilauge das Kalisalz derselben Aethylschwefelsäure giebt, welche durch Oxydation von Zweifach-Schwefeläthyl oder Mercaptan mit Salpetersäure entsteht.

Die naheliegende Vermuthung, dafs das isomere ätherschwefligsaure Kali die Eigenschaft haben möge, durch metamere Umsetzung seiner Bestandtheile in äthylschwefelsaures Kali überzugehen, veranlafste mich, zu versuchen, ob vielleicht unter Vermeidung der Wärme bei der Reaction selbst wie auch beim Eindunsten der Flüssigkeit, das ätherschwefligsaure Kali Bestand habe.

Zur Darstellung gröfserer Mengen von schwefligsaurem Aethyloxyd befolgte ich Anfangs die von Endemann gegebene Vorschrift. Derselbe giebt an, die beste Ausbeute erhalten zu haben bei Anwendung von überschüssigem Alkohol und von bei 24° C. mit Chlorgas gesättigtem Chlorschwefel, und beruft sich dabei auf Versuche, welche Herr Ziegler auf seine Veranlassung in dieser Richtung angestellt habe.

Ich fand sehr bald, dafs die von Endemann für günstig ausgegebenen Bedingungen gerade die allerungünstigsten sind, da ich bei genauer Befolgung seiner Vorschrift entweder nur eine sehr geringe Ausbeute oder gar kein schwefligsaures Aethyloxyd erhielt. Endemann hat sich bei Abfassung seiner Abhandlung entschieden geirrt. Denn Dr. Ziegler, von welchem ich mir nähere Auskunft erbat, hat mir Folgendes darüber mitgetheilt:

„Bei der Darstellung von schwefligsaurem Aethyloxyd erhielt ich unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwendung von gewöhnlichem Chlorschwefel die gröfste Ausbeute an jenem Aether, etwas weniger mit reinem Halb-Chlorschwefel, noch weniger bei Anwendung eines solchen, der bei etwa 20° C. mit Chlor gesättigt war; bei 0° C. gesättigter Chlorschwefel liefert eine nur ganz geringe Menge davon.“

„Vorstehende Angaben habe ich seiner Zeit Herrn En-

demann mitgetheilt, in dessen bezüglicher Abhandlung jedoch fehlerhaft Notiz davon genommen ist."

Ich habe obige Angaben von Dr. Ziegler vollkommen bestätigt gefunden. Zur Bereitung des Halb-Chlorschwefels brachte ich gewöhnlichen Stangenschwefel in eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte und leitete einen Strom von gewaschenem und getrocknetem Chlorgas darüber, wobei ich die Retorte so stark erhitzte, dafs der gebildete Chlorschwefel überdestillirte. Dieses Product habe ich unmittelbar zur Darstellung von schwefligsaurem Aethyloxyd verwandt. 500 Grm. desselben wurden in einer tubulirten Retorte mit aufwärts gerichtetem und mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verbundenem Halse, auf etwa 60° C. erhitzt, und darauf mit 180 Grm. ganz absolutem Alkohol in der Weise versetzt, dafs derselbe durch eine in den Tubulus eingesetzte Trichterröhre mit Hahn langsam eintropfte. Die gleichmäfsige Reaction wurde durch fortgesetztes gelindes Erhitzen und häufiges Bewegen der Flüssigkeit unterstützt.

Mit dem Zusatz der letzten Antheile des Alkohols hört die in einem gewissen Stadium der Reaction reichliche Abscheidung von Schwefel fast ganz auf und die Flüssigkeit besitzt dann nur noch einen sehr schwachen Geruch nach Chlorschwefel. Der Retorteninhalt wird nun noch eine Stunde lang auf einer Temperatur von etwa 60° C. erhalten und sodann destillirt. Was unter 150° C. übergeht, besteht hauptsächlich aus Chlorwasserstoff und Chloräthyl enthaltendem Alkohol. Bei 150° C. fängt die Flüssigkeit an sich zu bräunen, und das nun Uebergehende ist von etwas Chlorschwefel schwach gelblich gefärbter Schwefligsäureäther. In der Retorte bleibt Schwefel zurück.

Um aus dem letzten Destillat den Rest von Chlorschwefel zu entfernen, wird dasselbe am Besten mit etwas absolutem Alkohol versetzt, das Gemisch längere Zeit bei gewöhnlicher

Temperatur sich überlassen und fractionirt destillirt. Nach mehrmaligen Rectificationen des Products erhielt ich aus obigen Mengen, nämlich aus 280 Grm. Alkohol und 500 Grm. Halb-Chlorschwefel, 120 Grm. ganz reinen Schwefligsäureäther.

Um diesen Aether in ätherschweflige Säure zu verwandeln, fügte ich einer abgewogenen Menge desselben nach und nach, so dafs die Flüssigkeit immer alkalisch blieb, etwas mehr als die äquivalente Menge ganz reinen, in der fünffachen Menge Wasser gelösten Kali's hinzu. Das die Mischung enthaltende Gefäfs wurde Anfangs mit Eiswasser abgekühlt und später bei gewöhnlicher Temperatur häufig geschüttelt. Wenn nach einigen Tagen die Anfangs oben aufschwimmende Schicht von Schwefligsäureäther verschwunden ist*), wird die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt und dann im luftleeren Raume zur Trockne gebracht.

Den trockenen Rückstand habe ich zunächst mit neunzigprocentigem warmem Alkohol ausgezogen, darauf die klar filtrirte alkoholische Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht, und das hinterbleibende Salz zur vollkommenen Reinigung nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

---

*) Es ist bemerkenswerth, dafs das schwefligsaure Aethyloxyd, welches durch Wasser oder wässerige Kalilauge schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur so leicht zersetzt wird, in Berührung mit Ammoniak verhältnifsmäfsig sehr beständig ist. Alkoholische Ammoniaklösung wirkt, wie schon Carius beobachtet hat, bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht darauf ein. Erst beim Erhitzen auf 100° C. in einer verschlossenen Röhre verschwindet der Aether unter Bildung von schwefligsaurem Ammoniak Durch wässerige Ammoniaklösung erleidet er auch bei 100° C. keine merkbare Veränderung, wird aber davon bei 140° C. zerlegt. — Mit ätherischer Ammoniakflüssigkeit verträgt der Aether eine Temperatur von 150° C., ohne davon verändert zu werden.

Da bei der Zersetzung des Schwefligsäureäthers durch wässerige Kalilauge auch in der Kälte immer viel schwefligsaures Kali entsteht, so ist die Ausbeute an ätherschwefligsaurem Kali verhältnifsmäfsig gering.

Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,505 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,297 Kohlensäure und 0,157 Wasser.

0,595 Grm. mit Schwefelsäure geglüht gaben 0,350 schwefelsaures Kali.

0,186 Grm. gaben 0,290 schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen passen eben so gut auf die Zusammensetzung des ätherschwefligsauren Kali's $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\} S_2O_4$, wie auf die des isomeren äthylschwefelsauren Kali's : $KO\ (C_4H_5)\ [S_2O_4]\ O$.

	Berechnet		Gefunden
C_4	24	16,22	16,04
H_5	5	3,38	3,45
K	39	26,35	26,33
S_2	32	21,62	21,39
O_6	48	32,43	—
	148	100,00.	

Das analysirte Salz hat folgende Eigenschaften : es ist in Wasser und heifsem neunzigprocentigem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol auch bei Siedhitze ziemlich schwer lösich, und scheidet sich beim Erkalten der heifs gesättigten alkoholischen Lösung in zarten weichen atlasglänzenden Schüppchen ab. Frisch bereitet ist es vollkommen geruchlos, aber nach einiger Zeit fängt es an, den Geruch nach Schwefeläthyl zu verbreiten, und die wässerige Lösung enthält dann schwefelsaures Salz.

Endemann (a. a. O., S. 344) giebt an, gefunden zu haben, dafs das äthylschwefelsaure Kali, dessen Säure aus Zweifach-Schwefeläthyl durch Oxydation mit Salpetersäure

gewonnen war, beim Aufbewahren nach einiger Zeit ebenfalls den Geruch nach Schwefeläthyl verbreite und dann auf Schwefelsäure reagire. Mir scheint auch hier ein Irrthum obzuwalten. Veranlafst durch die grofse innere Unwahrscheinlichkeit dieses Verhaltens habe ich aus äthylschwefelsaurem Baryt, der schon vor mehreren Jahren dargestellt war und sich vollkommen klar in Wasser löste, das Kalisalz durch Fällen mit kohlensaurem Kali und Ausziehen des zur Trockne verdampften Salzes mit heifsem Alkohol bereitet. Dasselbe zeigte indessen selbst nach monatelangem Aufbewahren nicht den mindesten Geruch nach Schwefeläthyl, noch auch eine Schwefelsäurereaction.

Wahrscheinlich hat Endemann das aus Schwefligsäureäther mit Kalilauge gewonnene Salz durch ein Versehen mit jenem äthylschwefelsauren Salz verwechselt. Immerhin bleibt seine Beobachtung, dafs jenes Salz beim Stehen den Geruch nach Schwefeläthyl ausgiebt und dann Schwefelsäure enthält, in so fern richtig, als eben diese für die ätherschweflige Säure characteristische Reaction beweist, dafs auch in dem durch Erhitzen von schwefligsaurem Aethyloxyd mit wässeriger Kalilauge erhaltenen Product ätherschwefligsaures Kali vorhanden war.

Beim Erhitzen in einem Röhrchen zersetzt sich und verkohlt das ätherschwefligsaure Kali viel leichter als das isomere äthylschwefelsaure Salz, unter Ausgabe eigenthümlich riechender Dämpfe von flüchtigen organischen Schwefelverbindungen, verschieden von denen, welche das äthylschwefelsaure Kali ausgiebt.

Mit concentrirter Schwefelsäure auf eine Temperatur erhitzt, wo das äthylschwefelsaure Kali ganz unverändert bleibt, trübt es sich unter Ausscheidung kleiner, unter dem Mikroscop deutlich erkennbarer Oeltropfen und unter Ver-

bereitung eines widrigen Mercaptangeruchs. Jodsäurestärkepapier wird von den Dämpfen gebläut.

Diese Reactionen beweisen, dafs durch Zerlegung von schwefligsaurem Aethyloxyd mit wässeriger kalter Kalilauge ein Salz entsteht, welches mit dem äthylschwefelsauren Kali isomer aber nicht identisch ist, und dessen grofse Unbeständigkeit sowie seine Bildungsweise (ganz analog der des ätherschwefelsauren und ätheroxalsauren Kali's aus schwefelsaurem resp. oxalsaurem Aethyloxyd) es höchst wahrscheinlich machen, dafs es das wahre, dem ätherschwefelsauren Kali analog constituirte ätherschwefligsaure Salz ist.

Dafs dasselbe in ähnlicher Verbindungsweise wie das ätherschwefelsaure Kali Aethyloxyd als solches wirklich enthält, geht unzweideutig noch daraus hervor, dafs es innig mit trockenem Cyankalium gemengt, beim Erhitzen den characteristischen intensiven Geruch des rohen Cyanäthyls verbreitet. Aethylschwefelsaures Kali giebt bei gleicher Behandlung mit Cyankalium kein Cyanäthyl.

Jenes Cyanäthyl hätte möglicherweise von einem Gehalt des ätherschwefligsauren Kali's an ätherschwefelsaurem Salze herrühren können. Um zu prüfen, ob letzteres etwa beigemengt sei, habe ich die wässerige Lösung jenes Salzes mit Salzsäure gekocht und darauf mit Chlorbaryum versetzt. Wäre ätherschwefelsaures Kali zugegen gewesen, so würde, wovon ich mich noch durch einen besonderen Gegenversuch überzeugt habe, ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstanden sein, was jedoch nicht geschah. Bei der geringen Menge, welche mir von dem ätherschwefligsauren Kali für diese Versuche zu Gebote stand, liefs sich durch den Geruch nicht deutlich erkennen, ob beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure schweflige Säure frei wird.

Schliefslich sei noch bemerkt, dafs, als ich versuchte, die wässerige Lösung des ätherschwefligsauren Kali's im

Wasserbade einzudampfen, der nach dem völligen Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure bleibende Rückstand beim Erwärmen zwar noch den Geruch nach Schwefeläthyl ausgab, aber bei Weitem nicht so stark, wie das von vorn herein durch Abdampfen im Vacuum erhaltene Salz, woraus zu schliefsen ist, entweder dafs das ätherschwefligsaure Kali beim Verdampfen an der Luft Sauerstoff aufgenommen und sich theilweise in ätherschwefelsaures Salz verwandelt hat, oder dafs es in der Wärme eine metamere Umsetzung unter Bildung von äthylschwefelsaurem Kali erfährt. Hierüber werden fernere neue Versuche entscheiden müssen.

Wie auch dieselben ausfallen mögen, so erachte ich es durch obige Versuche für hinlänglich erwiesen, dafs neben der beständigen Aethylschwefelsäure eine zweite isomere Säure existirt, welche aus schwefligsaurem Aethyloxyd und Kalilauge unter ganz ähnlichen Verhältnissen entsteht, wie andere Aethersäuren, und welche, eben so leicht veränderlich wie diese letzteren, als die wirkliche ätherschweflige Säure anzusprechen ist.

Untersuchungen über das Benzylchlorür;

von *Ch. Lauth* und *E. Grimaux* *).

Das, durch Destillation des Toluens in einem Chlorstrom erhaltene gechlorte Toluen C_7H_7Cl ist, wie diefs Cannizzaro erkannt hat, mit dem Chlorwasserstoffsäureäther des Benzylalkohols identisch. Wir haben diese Verbindung leichter

*) Compt. rend. LXIII, 918.

und in grofser Menge in der Art dargestellt, dafs wir das Toluen in einem, mit einer verticalen Liebig'schen Kühlröhre versehenen Kolben auf 110 bis 120° erhitzten und in den Toluendampf einen raschen Chlorstrom eintreten liefsen. Das Chlor wird sofort absorbirt, und durch etwa drei- bis vierstündige Fortsetzung der Operation für 100 Grm. Toluen, Abdestilliren der unterhalb 170° übergehenden Antheile und abermaliges Behandeln derselben, mit Chlor erhält man, nach Rectification des Productes, eine bis zu 90 pC. von dem Gewichte des angewendeten Toluens betragende Menge von (zwischen 170 und 180° übergehendem) Benzylchlorür.

Wird das Benzylchlorür eine Stunde lang mit einem gleichen Gewichte Salpetersäure von 27° B., die mit dem zehnfachen Gewichte Wasser verdünnt ist, auf 100° erhitzt, so wandelt es sich zu Benzoylwasserstoff um :

$$C_7H_7Cl + 2NO_3H = H_2O + C_7H_6O + HCl + N_2O_4.$$

Es bildet sich zugleich eine erhebliche Menge Benzoësäure, in Folge der Einwirkung der Salpetersäure und der Salzsäure (des Königswassers) auf den Benzoylwasserstoff.

Die Menge des sich bildenden Benzoylwasserstoffs ist beträchtlicher, wenn man das Benzylchlorür mit salpetersaurem Blei behandelt; dann wird die entstehende Chlorwasserstoffsäure zu Chlorblei fixirt. Bei Anwendung von 10 Grm. Benzylchlorür, 14 Grm. salpetersaurem Blei und 100 Grm. Wasser, und vierstündigem Erhitzen des Ganzen in einem, mit einer verticalen Liebig'schen Kühlröhre versehenen Kolben erhielten wir 11 Grm. der Verbindung von Benzoylwasserstoff mit saurem schwefligsaurem Natrium, was 6,15 Grm. Benzoylwasserstoff entspricht; die theoretisch zu erwartende Menge wäre 15 Grm. jener Verbindung oder 8,4 Grm. Benzoylwasserstoff. Es ist gut, durch den Apparat einen Kohlensäurestrom streichen zu lassen, um das bei

der Reaction entstehende Stickoxyd zu entfernen, welches nach seiner Umwandlung zu Salpetersäure auf den Benzoylwasserstoff einwirken würde; man vermeidet in solcher Weise die Bildung von Benzoësäure. — Diese Verfahren geben sehr befriedigende Ausbeute, und wenn die Industrie Bittermandelöl und Benzoësäure verlangt, so können sie vortheilhaft angewendet werden.

Auch das essigsaure Benzyl $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ giebt bei Behandlung mit Salpetersäure Benzoylwasserstoff.

Wird das Benzylchlorür mit dem zehnfachen Gewichte Wasser und dem dreifachen Gewichte frisch gefälltem Bleioxyd zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung von Benzylalkohol:

$$2\ C_7H_7Cl + \left.\begin{matrix}Pb\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = 2\ C_7H_8O + PbCl_2.$$

Von dem Benzylchlorür ausgehend kann man also alle Glieder der Reihe: das Aldehyd, die Säure, den Alkohol, die Aether erhalten.

Läfst man phenylsaures Kalium und mit Alkohol verdünntes Benzylchlorür nach gleichen Moleculargewichten zwei Stunden lang bei 100° auf einander einwirken, so scheidet sich Chlorkalium ab, und die filtrirte Flüssigkeit hinterläfst nach dem Abdestilliren des Alkohols ein dickes, mit der Zeit erstarrendes Oel. Man wascht diese Substanz mit Wasser, löst sie wieder in Alkohol und scheidet sie aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser aus. Nach einigen Tagen bilden sich in ihr Krystalle von phenylsaurem Benzyl $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen; sie schmilzt unterhalb 40°, und kann bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleiben, bevor sie wieder erstarrt. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; ihr Geruch ist angenehm.

Wirh aben auch das valeriansaure Benzyl dargestellt, aber dieser Aether zersetzt sich bei der Destillation.

Wird das Benzylchlorür mit chlorwasserstoffsaurem Rosanilin oder freiem Rosanilin und Alkohol in geschlossenem Gefäfse 6 Stunden lang auf 100° erhitzt, so erhält man ein sehr schönes und sehr reines Violett; eine schöne Färbung erhält man nur, wenn man das Benzylchlorür wiederholt einwirken läfst *).

Die entstehende chlorwasserstoffsaure Verbindung bildet eine bräunlich-goldgelbe amorphe Masse. Natron scheidet aus ihr die farblose Base, die sich an der Luft bald bläut.

Bei der Darstellung des einfach-gechlorten Toluens haben wir auch an Chlor reichere Producte erhalten; in dem gegen 200° Uebergehenden war zweifach-gechlortes Methyl-Phenyl (Chlorobenzol) enthalten : Methyl-Phenyl, in welchem 2 At. Wasserstoff im Methyl durch Chlor ersetzt sind (C_6H_5, $CHCl_2$). Es gab nämlich dieses zweifach-gechlorte Toluen bei dem Erhitzen mit taigigem Bleioxyd in geschlossenem Gefäfse auf 115° Benzoylwasserstoff. Es erklärt sich so, wie Beilstein auf die Identität des zweifach-gechlorten Toluens und des Chlorobenzols geschlossen hatte, welche Identität zwischen dem Chlorobenzol und dem in der Kälte dargestellten zweifach-gechlorten Toluen nach Naquet nicht existirt.

*) Die Idee, die Alkoholradicale in die vom Anilin sich ableitenden Farbstoffe einzuführen, gehört E. Kopp und Ch. Lauth an; letzterer hat schon 1861 sehr schöne violette Farben dargestellt durch Behandlung des Methylanilins mit solchen Substanzen, die das Anilin zu Fuchsin umwandeln.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Maulbeerblätter in besonderer Beziehung auf die Seidenraupen-Krankheit;

von Dr. *E. Reichenbach.*

Mit jedem Tag wächst des Menschen Macht über die Natur und mit jedem Tag dringt er weiter in ihr Gebiet ein. Er sucht im Reiche der Mineralien, der Pflanzen und der Thiere nach Individuen, die seiner Wahrnehmung bisher entgangen, ihm noch nicht dienstbar geworden sind; er trachtet aber auch danach, die Herrschaft, die er bereits über einen so ausgebreiteten Theil von lebenden Wesen und leblosen Körpern erlangt hat, zu befestigen und noch ergiebiger zu seinem Vortheil zu benutzen. In seinem Trachten und Wollen wird er von dem Streben der Naturwissenschaften so häufig unterstützt, dafs er jene zu seinen Führern und Begleitern erkoren hat. Sie helfen ihm das Dunkel, das er verzagt betreten, zu erhellen, Pfade zu entdecken, die leichter und kürzer zum Ziele führen, Zweifel heben, die ihn Jahrzehnte gedrückt, und ihn mit dem Muth und der Ausdauer zu waffnen, die zur Erreichung und Lösung schwieriger Aufgaben absolut nothwendig sind.

Ich will hier nur an den Nutzen und Vortheil erinnern, welchen die Naturwissenschaften auf einen Zweig — vielleicht den Hauptzweig — des menschlichen Wohlstandes : auf die Landwirthschaft ausgeübt haben und noch ausüben und wie rasch sich die ungeheueren Vortheile einer innigeren Verbindung der Wissenschaft mit der Praxis zeigten. Wie sehr hat sich der Betrieb der Landwirthschaft in unserm Jahrhundert geändert; wie total verschieden wurden die Ansichten und Meinungen der Landwirthe; wie anders die Mittel zur Erreichung eines Zweckes und wie enger und

bestimmter selbst der Preis der Fragen und Zweifel. Dafs die Pflanzen ohne eine für jede Gattung bestimmte Menge von Mineralstoffen nicht wachsen und zur vollständigen Entwickelung kommen können, dafs sie diese Stoffe dem Boden entziehen und dafs der Boden, wenn ihm diese Stoffe fehlen, unfruchtbar für Pflanzen ist — bewiesen die Chemie und Botanik. — Die Physiologie wieder mit der Chemie zeigte durch die entscheidendsten Thatsachen, dafs das Futter der Thiere eine bestimmte Zusammensetzung haben müsse, wenn es seinem Zweck entsprechen soll, dafs es aufhöre Futter zu sein, wenn ihm einer der drei Hauptbestandtheile, die es zu einem solchen machen, fehlt. Nicht genug aber, dafs diese drei Hauptbestandtheile — stickstoffhaltige und stickstofffreie Stoffe und die Salze — überhaupt in der Nahrung enthalten sein müssen, es ist zur gedeihlichen Entwickelung jedes thierischen Organismus nothwendig, dafs diese drei Stoffe in einem bestimmten Verhältnifs zu einander ihm dargeboten werden.

Diese letzteren Thatsachen sind zu bekannt, als dafs ich ferner nöthig hätte, Beweise dafür aufzuzählen. Ihre allgemeine Benutzung, die einer rationellen Ernährung unsers eigenen Geschlechtes und der zweckentsprechendsten Fütterung aller landwirthschaftlichen Hausthiere Bahn bricht, beweist die grofse Tragweite der Resultate der Wissenschaften in dieser Richtung. Wenn es aber wahr ist, dafs sowohl die plastischen als auch stickstofffreien Nahrungsstoffe mit den Salzen in der Nahrung vorhanden sein müssen, damit sich die Bestandtheile der Speisen zu Bestandtheilen des Körpers umwandeln können, um das Individuum zu erhalten und zur Fortpflanzung zu befähigen: so folgt daraus, dafs der Mangel eines dieser Stoffe oder das unrichtige Verhältnifs derselben zu einander den Tod des Individuums oder eine Entkräftigung und mangelhafte Ausbildung seines Körpers und

seiner Fähigkeiten, der von ihm verlangten Leistungen zur Folge haben müssen. Schon ehe der Mensch zur Einsicht dieser Thatsachen kam, folgte er instinctmäfsig dem ihm von der Natur gebotenen Gesetz, „das dem Menschen wie dem Thiere feste, aber nach seiner Lebensweise und seinem körperlichen Zustande wechselnde Verhältnisse von plastischen und stickstofffreien Bestandtheilen in seiner Nahrung vorschreibt, welche dem Instinctgesetz und der Natur entgegen durch Zwang und Noth geändert werden können; aber diefs kann nicht geschehen, ohne die Gesundheit, die körperlichen und geistigen Thätigkeiten des Menschen zu gefährden.“ *).

Wenn es aber nach unserer Erfahrung keinen thierischen Organismus giebt, der ungestraft für sich und seine Nachkommen dieses Gesetz übertreten darf, so ist eigentlich kein Beweis dafür nöthig, dafs dieses auch für Thiere niederer Ordnung gilt. Und doch zweifelt man noch immer an der allgemeinen Wahrheit und Gültigkeit des Gesetzes und vergeudet lieber Mühe und Zeit im Suchen nach verborgenen, geheimen Ursachen für Erscheinungen, die einfach die Folgen der Uebertretung des Naturgesetzes sind, als dafs man einstimmig, mit vereinten Kräften dahin wirke, die Menschen zu derjenigen Einsicht und Erkenntnifs zu leiten, mit der es allein möglich ist, sich nicht nur den Gesetzmäfsigkeiten der Natur zu fügen, sondern auch mit der Benutzung der schon bekannten neue, noch tiefere zum Wohl Aller aufzufinden.

Wie viel man auch über die Seidenwürmerkrankheit geschrieben und gestritten haben mag, mir scheint die Ansicht Liebig's die natürlichste und allgemein richtigste zu sein, dafs nämlich ihr Grund in einer mangelhaften Ernährung in Folge des unrichtig oder ungenügend zusammengesetzten

*) Liebig's chem. Briefe, II, 65.

Futters, mit einem Wort in der Uebertretung des eben erwähnten Naturgesetzes liegt*).

Eine Menge Thatsachen, von denen ich nur einige anführen will, sprechen dafür und eben so deutlich die Resultate einer Reihe in dem chemischen Laboratorium der kön. Academie eben vollendeter Analysen verschiedener auslän-

*) Liebig spricht sich hierüber in einem Artikel „über die Natur der Pflanzenkrankheiten" (Zeitschrift des landwirthschaftlichen Vereins in Bayern 1864) folgendermafsen aus:

„Die Seidenraupenkrankheit beruht wesentlich darauf, dafs die Maulbeerblätter diejenigen Bestandtheile, welche zur Ernährung des Thieres nothwendig sind, nicht mehr in der richtigen Menge und Beschaffenheit enthalten, oder was das nämliche ist, dafs der Boden die zur Erzeugung derselben nothwendigen Bedingungen nicht mehr abzugeben vermag, indem man sie demselben seit Jahrhunderten, ohne Wiederersatz, entzogen hat; die Seidenwürmer, mit diesen Blättern ernährt, sterben vor dem Einspinnen, und so hat denn die Seidenernte in Oberitalien an Qualität und Quantität seit 26 Jahren stetig abgenommen.

Auf einer Reise in Oberitalien fand ich, dafs an allen Orten, wo die Traubenkrankheit herrscht, auch der Maulbeerbaum keine Seide mehr liefert, und da, wo der Seidenwurm Seide spinnt, war auch der Weinstock gesund.

Die Seidenraupe wird nicht krank und liefert Seide, wenn sie mit Blättern von neugepflanzten Bäumen oder Sträuchern ernährt wird, von Orten, wo nie ein ähnlicher Baum gewachsen ist und wo der Boden seinen vollen Gehalt an Pflanzennährstoffen noch besitzt.

Von der Gröfse und dem Umfange beider Uebel in Italien ist es schwer, eine Vorstellung zu geben. An den meisten Orten gewinnt man seit zehn Jahren keinen Wein mehr, der in Italien als Nahrungsmittel dieselbe Bedeutung hat, wie das Bier in Deutschland; und durch den dauernden Ausfall der Seidenernte schwindet der Reichthum der Lombardei, und das Land geht einer dauernden Verarmung entgegen. Hunderte von Familien, welche früher im behaglichsten Wohlstande lebten, sind in Dürftigkeit versetzt. Landgüter am Comer-See mit prachtvollen Villen, welche früher ein Einkommen von hunderttausend Franken gewährten, sind für den fünften Theil ihres früheren Preises unverkäuflich, und der Hunger zwingt die arbeitende Bevölkerung, welche ehedem in den zahlreichen Seidenspinnereien lohnende Beschäftigung fand, zu massenhaften Auswanderungen."

discher Maulbeerblätter, die durch die Vermittelung des Herrn Scheibler in Crefeld aus Frankreich, Italien, Japan und China an Herrn Geheimerath v. Liebig gesendet und von Letzterem mir zur Untersuchung übergeben wurden. Von den Ergebnissen derselben will ich später reden.

Peligot*) liefs Raupen, die das zweite Drittel ihrer Wachsthumszeit kaum überschritten hatten, von nun an hungern. Sie wurden nach fünf Tagen Fastenzeit weifs, als wenn sie reif wären, spannen sich ein, vollendeten ihre Cocons, die nach Verlauf der gewöhnlichen Zeit von männlichen Schmetterlingen durchbohrt wurden. Diese waren, wie ihre Cocons, sehr klein, sie wogen nur 172 bis 180 Milligrammes, während das normale Gewicht derselben 400 bis 500 Milligrammes beträgt. Die Seide jedes Cocons wog 50 Mgrm., während die Seide des normalen Cocons 160 Mgrm. wiegt. Der Seidenzüchter bekommt also von beinahe zur Reife gelangten Würmern, die aber ihre Ernährung nicht vollenden konnten, noch Seide und zwar proportional der Menge der verzehrten Blätter; aber Niemand wird hoffen können, aus den Saamen von Aeltern so armseliger Beschaffenheit eine normale und gesunde Generation zu erzielen. Denn dieses zweite Geschlecht würde kaum mehr die letzten und wichtigsten Functionen ihres Lebens verrichten können; sie würden, wie man in diesem Falle sagt, das Opfer einer Krankheit werden, deren Symptome nichts anderes sind als die Merkzeichen ihrer mangelhaften Entwickelung. Ob man die Raupen nun in den letzten Tagen ihrer Lebensperiode des Futters ganz beraubt, oder ob man sie während ihres ganzen Lebens mit einem Futter ernährt, das die zu ihrer vollständigen Entwickelung nöthigen Stoffe nicht in genügender Menge enthält, scheint mir in der Wirkung gleich zu sein; die Raupe kann sich nur kümmerlich entwickeln und wird schon in der zweiten Generation erkranken.

*) Compt. rend. XXXIII, 490.

Nach Berichten von Guérin-Ménéville*) machte sich der ungünstige Einfluſs eines Blattes, das mit dem Wachsthum der Raupen nicht gleichen Schritt halten kann, im Departement des Basses-Alpes (1851) sehr fühlbar. Auch in der Magnanerie von Sainte-Tulle empfand man auf die nachtheiligste Weise die schlechte Beschaffenheit des Laubes und konnte nur durch die zahlreichsten und umsichtigsten Vorsichtsmaſsregeln den Einfluſs des schlechten Blattes auf die Würmer mildern. Man wählte für jede Zeit der Zucht bestimmte Blätter von kräftigen Bäumen aus, man vermied es aufs Achtsamste, die Raupen beim Herannahen oder Aufhören eines Schlafes mit solchen Blättern zu nähren, die ihre normale Farbe und das gesunde Aussehen nicht hatten und die ohne Zweifel Krankheiten hervorgerufen hätten, wenn sie von den Würmern gefressen worden wären.

Im Jahre 1857 wurden die Raupen eines Seidenwurmzüchters zu Villa-Bella bei Bendorf von derselben Krankheit heimgesucht, welche auch in Frankreich und Italien herrschte. Die Raupen konnten zur Zeit ihrer periodischen Häutung die alte Haut nicht abziehen und die Kiefern (Freſswerkzeuge) nicht lösen; sie muſsten verhungern, woher diese Krankheit auch Auszehrung oder Erschlaffung (Schlaffsucht) genannt wurde. Dabei wurde beobachtet, daſs Raupen, welche mit Blättern ernährt wurden, deren Entwickelung im Schatten vor sich ging, erkrankten; daſs dagegen Raupen mit Blättern gefüttert, welche in der Sonne vegetirten, vollständig gesund blieben. In Bezug auf Blätter, die auf gedüngtem und ungedüngtem Boden wuchsen, wurde Aehnliches beobachtet. Eine chemische Untersuchung**) des Blattes ergab, daſs die Krankheitsursache ihren Sitz in einer mangelhaften Ent-

*) Compt. rend. XXXIV, 244.

**) Chem. Centralblatt f. 1858, S. 817.

wickelung des Maulbeerblattes hatte, dafs es geeignet sei, um kräftiges Laub zu gewinnen, den Boden zu düngen und für die Pflanzung des Maulbeerbaumes einen möglichst sonnigen Platz zu wählen.

Hieran möchte ich die Mittheilung der Ergebnisse meiner Analysen knüpfen, nachdem ich erwähnt, dafs die betreffenden Blätter unter solchen herausgenommen wurden, womit im Jahre 1866 die Seidenraupen in den angeführten verschiedenen Ländern gefüttert wurden. Die Maulbeerblätter stammten aus vier verschiedenen Ländern, und zwar aus Italien, Frankreich, Japan und China. Die italienischen waren von Verolanova in der Provinz Brescia und von Tortona (im Piemontesischen) (dreierlei Sorten); die französischen waren aus Alais im Departement du Gard. Alle Blätter kamen gesund an und zeigten folgendes Aussehen:

1) Das Laub aus Brescia war jung, kräftig und saftig grün, von 12 CM. mittlerer Länge und 9,5 CM. Breite;

2) aus Alais kam ein grofses, reifes Blatt, das im Durchschnitt 15 CM. lang und 12 CM. breit war;

3) aus Tortona kamen starke, reife, dunkelgrüne und nicht sehr grofse Blätter von 10 CM. mittlerer Länge und 8 CM. mittlerer Breite. Die dreierlei Sorten waren äufserlich nicht zu unterscheiden;

4) die japanesischen Blätter (zwei Sorten) waren lang, schmal, von kräftigem Aussehen, sehr entwickelt und vollständig ausgewachsen. Beide Sorten sahen sich sehr gleich. Mittl. Länge 13 CM.; mittl. Breite 7 CM.;

5) aus China kam ein sehr grofses, gelbgrünes, ausgewachsenes, starkes und festes Blatt. Ein Blatt, das noch nicht das gröfste war, hatte 17 CM. Länge und 13,5 CM. Breite.

Die Analyse der acht Sorten ergab:

Tabelle I.

Benennung der Sorte :	100 Theile trockene Blätter enthalten :		100 Theile kohlefreie Asche enthalten :										
	N	Asche	KO	NaO	CaO	MgO	PO^5	SiO^2	SO^3	CO^2	Fe^2O^3	Cl	ClNa
Japan Nr. I	3,23	12,59	22,38	1,76	28,28	5,48	5,96	30,65	1,65	6,17	0,72	1,55	2,54
Japan Nr. II	3,36	13,58	23,04	1,23	28,23	5,36	5,15	31,06	1,94	4,46	0,81	1,73	2,85
China	3,13	13,53	22,74	0,52	26,59	7,29	4,68	33,56	1,48	3,89	0,86	2,84	4,67
Piemont (Tortona) Nr. I	2,34	14,17	21,55	0,77	31,91	3,31	3,54	29,75	1,59	11,42	0,98	0,86	1,40
ditto Nr. II	2,34	14,45	14,76	1,45	32,12	3,19	3,14	33,64	1,71	10,58	0,83	1,12	1,83
ditto Nr. III	2,49	14,67	14,99	0,71	32,99	2,79	3,94	32,31	1,43	8,43	1,75	0,91	1,49
Alais, Dép. du Gard .	2,38	11,96	23,65	2,35	34,48	3,75	4,46	17,28	2,11	14,77	0,92	1,29	2,11
Brescia	3,36	11,34	22,26	1,24	28,94	5,70	7,26	24,26	2,74	6,21	0,80	1,29	2,11

Tabelle II.

Benennung der Sorte :	100 Theile trockene Blätter enthalten CO^2-freie Asche :	100 Theile kohle- und kohlensäurefreie Asche enthalten :									
		KO	NaO	CaO	MgO	PO^5	SiO^2	SO^3	Fe^2O^3	Cl	ClNa
Japan Nr. I	11,81	23,85	1,87	30,13	5,84	6,35	32,66	1,75	0,76	1,65	2,71
Japan Nr. II	12,97	24,11	1,28	29,54	5,61	5,39	33,24	2,03	0,84	1,81	2,99
China	13,01	23,66	0,54	27,66	7,58	4,86	34,91	1,53	0,89	2,95	4,86
Piemont (Tortona) Nr. I	12,65	24,10	0,86	36,02	3,96	3,99	33,58	1,79	1,10	0,97	1,59
ditto Nr. II	12,95	16,50	1,62	35,92	3,56	3,51	37,62	1,91	0,92	1,25	2,05
ditto Nr. III	13,43	16,39	0,77	36,02	3,04	4,30	35,27	1,56	1,91	0,99	1,63
Alais, Dép. du Gard .	10,19	27,74	2,75	40,45	4,39	5,23	20,27	2,47	1,08	1,51	2,48
Brescia	10,63	23,73	1,32	30,85	6,07	7,74	25,86	2,92	0,85	1,37	2,25

Berechnet man, wieviel Stickstoff, Proteïnkörper, kohlensäurefreie Asche und einzelne Mineralstoffe die Raupen an jedem Ort in 1000 Pfund Blättern frafsen, so erhält man folgende Zahlen:

Tabelle III.

In 1000 Pfund trockenen Blättern frafsen die Raupen:	N	Proteïn	CO^2-freie Asche	KO	CaO	MgO	PO^5	SiO^2	ClNa
in Japan	32,3	201	125,9	30,02	37,93	7,35	7,99	41,11	3,41
in Japan	33,6	210	135,8	32,74	40,11	7,61	7,31	45,13	4,06
in China	31,3	195	135,3	32,01	37,42	10,25	6,57	47,23	6,57
in Piemont (I)	23,4	146	141,7	34,14	51,04	5,61	5,65	47,58	2,25
„ (von II)	23,4	146	144,5	23,84	51,90	5,14	5,07	54,36	2,96
„ (von III)	24,9	155	146,7	24,04	52,84	4,45	6,30	51,74	2,39
in Alais	23,8	148	119,6	33,17	48,37	5,25	6,25	24,24	2,96
in Brescia	33,6	210	113,4	26,90	34,98	6,88	8,77	29,32	2,55

In Betreff des Stickstoffgehaltes stehen die chinesischen und japanesischen Blätter allen anderen voran; ihnen am nächsten kommen die Blätter aus Brescia, von denen jedoch schon angeführt wurde, dafs sie ganz junge Blätter waren, was durch ihren äufseren Habitus und ihren niederen Aschen- und Kieselerde-Gehalt bewiesen ist. Der Unterschied von durchschnittlich 204 Pfunden Proteïnkörpern in 1000 Pfunden chinesischen, japanesischen und brescia'schen Blättern, und 148 Pfunden in 1000 Blättern der anderen Sorten, ist sprechend. Um ebensoviel Proteïn zu erhalten, wie die Raupen in China und Japan durch Verzehren von 1000 Pfd. Blättern in sich aufnehmen, müfsten sie in Frankreich und Italien 1378 Pfund Blätter fressen. Damit steigt natürlich auch der Gehalt der stickstofffreien und Mineralstoffe, die nicht mehr verdaut und verarbeitet werden können und eine Ueberfüllung und Schwächung der Verdauungswerkzeuge hervorrufen müssen. Was den Kali-Gehalt der Blätter betrifft, so erhalten die Raupen in den japanesischen, chinesischen, piemontesischen (nur in

einer Sorte) und französischen Blättern ziemlich gleichviel, in den zwei Sorten piemontesischen Laubes und in den Blättern aus Brescia bedeutend weniger. Wenn aber die Seidenwürmer, wie schon Peligot behauptet, sich deshalb ausschliefslich von den Maulbeerblättern nähren, weil diese beträchtlichere Mengen von Kali und Phosphorsäure enthalten, als alle andern bis jetzt untersuchten Blätter : so ist sicherlich ein vermehrter oder verminderter Gehalt eines solchen Stoffes im Blatt nicht ohne Einflufs auf die Beschaffenheit der Raupe. Der Kalkgehalt ist in den piemontesischen und französischen Blättern ein enorm hoher gegen den der andern Blättersorten und kann mit zur Unverdaulichkeit des Laubes beitragen, was um so einleuchtender wird, wenn man berechnet, dafs der durchschnittliche Kalkgehalt in 1000 Pfd. Blättern der ersten Sorten 50,8 Pfd. ausmacht, und derselbe, wenn die Raupen 1378 Pfd. Blätter fressen würden, um die nöthige Menge Stickstoffes zu erhalten, auf 70 Pfd. gesteigert wird. Ebenso verhält es sich mit dem Kieselerde-Gehalt, der in zwei Sorten piemontesischer Blätter 53 Pfd. auf 1000 Pfd. Laub beträgt und auf 73 Pfd. steigen würde beim Verzehren von 1378 Pfd.

Der durchschnittliche Magnesiagehalt in 1000 Pfd. Blättern aus Piemont und Frankreich beträgt 5,1 Pfd.; in 1378 Pfd. würde er 7 Pfd. betragen.

Der durchschnittliche Phosphorsäuregehalt in 1000 Pfd. Blättern derselben Sorte beträgt 5,8 Pfd.; in 1378 Pfd. würde er 7,7 Pfd. betragen.

Der durchschnittliche Kochsalzgehalt in 1000 Pfd. derselben Blätter beträgt 2,6 Pfd.; in 1378 Pfunden würde er 3,5 Pfd. betragen.

Der durchschnittliche Magnesiagehalt hingegen in 1000 Pfd. Blättern aus China, Japan und Brescia beträgt 8 Pfd.; der durchschnittliche Phosphorsäuregehalt in 1000 Pfd. Blättern

derselben Sorten beträgt 7,7 Pfd.; der durchschnittliche Kochsalzgehalt in den japanesischen Blättern beträgt 3,7 Pfd., während er in den chinesischen 6,5 Pfd. beträgt.

Man sieht hieraus, dafs die Raupen in Piemont und Frankreich, wenn sie auch die 378 Pfund Blätter mehr fressen, um denselben Stickstoff zu erhalten, den sie in 1000 Pfd. chinesischen oder japanesischen Laubes erhielten, doch nicht die Menge von Magnesia und Kochsalz verzehren, wie die chinesischen und japanesischen Raupen in 1000 Pfd. ihrer Blätter. Nur der Phosphorsäure-Gehalt würde dadurch derselbe werden; aber wie erwähnt, könnte eine solche Menge Futters wegen der gleichzeitigen Anhäufung aller übrigen Stoffe, nicht mehr verdaut werden.

Die Bedeutung einer gröfsern oder kleinern Menge von Stickstoff oder Proteïnkörpern in der Nahrung ist bei der Wichtigkeit dieser Substanzen im thierischen Organismus unleugbar. „Ueberall in der ganzen organischen Welt, wo sich thierisches Leben entwickelt, sehen wir die Lebenserscheinungen abhängig von der Gegenwart des Albumins, die Fortdauer des Lebens ist aufs engste geknüpft an dessen Vorhandensein in dem Blute oder in der ernährenden Flüssigkeit.“ *)

Ich kann deshalb gleich zur Wichtigkeit der mineralischen Stoffe im Futter übergehen.

Was die Phosphorsäure betrifft, so steht fest, dafs die Bildung und Erzeugung der geformten Theile des Körpers ohne vorwaltende Phosphorsäure nicht gedacht werden kann. Diefs gilt auch für die Seidenraupe; denn die Asche gesunder Seidenwürmereier enthält 53,8 pC. Phosphorsäure, ein Zeichen, wie nothwendig dieselbe bei der Neubildung thierischer Wesen ist. Ferner scheidet die Raupe beim Beginn

*) Liebig's chem. Briefe II, 44.

des Seidespinnens nach Peligot*) einige feste Ausleerungen aus, die grün und weifs sind und eine grofse Menge Harnsäure enthalten. Da letztere fast immer in Begleitung von Phosphorsäure aus den Organismen austritt; so bedarf die Raupe nothwendigerweise der Phosphorsäure in ihrem Futter, die sie bis zu diesem Momente in sich angesammelt hält; denn wie die Analyse zeigt, enthält die Asche der Raupe 29 pC. Phosphorsäure, während die Asche der Blätter davon nur 6 bis 10 pC. in sich schliefst.

Das Kochsalz, eine unentbehrliche Zugabe zur Nahrung der Menschen und Thiere, scheint auch hier seine Rolle mit zu spielen; denn die Seidenraupe mag wohl dessen ebensogut wie alle andern Thiere zur Bildung der im Magensafte vorkommenden und bei der Verdauung wirksamen Salzsäure und Natronsalze bedürfen.

Gleich wichtig scheint die Magnesia namentlich für die Fortpflanzung des Seidenwurmes durch die Eier zu sein. In der Asche gesunder Eier sind 10 pC. Magnesia enthalten, und der hohe Gehalt dieses Körpers in der Asche der chinesischen Blätter übt sicher nur eine vortheilhafte Wirkung auf die Raupe aus.

Bei der Betrachtung der wechselnden Zusammensetzung der Asche, die man von Würmern zu verschiedenen Zeiten erhalten und analysirt hat, bemerkt man, dafs die Arbeit des Thieres in einer unaufhörlichen Umwandlung und Ausscheidung derjenigen Substanzen besteht, die zuerst zur Entwickelung des Wurmes nöthig waren, und dafs schliefslich diejenigen Stoffe angehäuft werden, die zur Reproduction seiner Art nöthig sind. Diefs sind dieselben Stoffe, die man in allen Samen und Körnern findet; denn in Bezug auf die unorganischen Stoffe hat die Asche des Seidenwurms die gröfste

*) Compt. rend. XXXIII, 490.

Aehnlichkeit mit der Asche des Getreidekorns. Wie aber auf einem Boden, dem die zur Erzeugung eines solchen Kornes nöthigen Stoffe fehlen, nur ein schwaches, krankes Korn sich entwickeln kann : so mufs die Raupe, wenn ihr in der Nahrung die unentbehrlichsten Bestandtheile in nicht genügender Menge gereicht werden, schwächliche, unvollkommen ausgebildete Eier legen, aus der ein hinfälliges, für den geringsten schädlichen Einflufs doppelt empfängliches Geschlecht erwächst.

Man kommt also zu dem Schlufs :

„Die Zusammensetzung des französischen und italienischen Maulbeerblattes ist eine andere, als die des chinesischen und japanesischen. Die Qualität der ersteren genügt nur unvollkommen für die Ernährung der aus China und Japan importirten Race, die an kräftiges Futter gewöhnt, im französischen und italienischen Blatt diejenigen Stoffe nicht in genügender Menge vorfinden, um eine gleich kräftige Nachkommenschaft zu erzeugen; die zweite oder dritte Generation verfällt, wie man sagt, der Krankheit."

Das italienische Blatt aus Brescia ist vollständig gesund, es hat in seiner ersten kräftigsten Wachsthumsperiode proportional dieselbe Zusammensetzung, wie das ausgewachsene reife chinesische Blatt. Wäre ersteres in seiner Reifezeit eben so reich, wie das letztere, so würde es in jeder Phase eine für die Natur des Seidenwurms passende Nahrung abgeben.

Wenn man nun nach Hülfsmitteln frägt, wie man dem verderbenbringenden und mit jedem Jahr weiter um sich greifenden Uebel der Seidenraupenkrankheit am besten hemmend entgegentreten kann; so besteht der einzige richtige Weg darin, auf die Pflege der Bäume die gröfste und achtsamste Sorgfalt zu verwenden, den Boden, worauf sie wachsen, fleifsig zu bearbeiten, und zu düngen.

Berechnet man das Verhältnifs, in welchem die Phosphorsäure zum Stickstoff in 1000 Pfd. Blättern steht, so erhält man folgende Zahlen:

Es	verhält	sich	in	den	japanesischen	Blättern		PO^5	zu N	wie	1 : 4,1
„	„	„	„	„	„		„		„ „	„	1 : 4,6
„	„	„	„	„	chinesischen		„		„ „	„	1 : 4,8
„	„	„	„	„	piemontesischen		Nr. I.		„ „	„	1 : 4,1
„	„	„	„	„	„		Nr. II.		„ „	„	1 : 4,6
„	„	„	„	„	„		Nr. III.		„ „	„	1 : 4,0
„	„	„	„	„	Blättern	aus	Alais		„ „	„	1 : 4,0
„	„	„	„	„	„	„	Brescia		„ „	„	1 : 4,0.

Diese Zahlen weichen nicht viel von einander ab, und nimmt man die vier Sorten aus Japan, China und Brescia zusammen und vergleicht sie mit den andern vier Sorten aus Piemont und Alais, so verhält sich die Phosphorsäure zu den Proteïnkörpern in den ersteren Sorten wie 8 : 204 oder 1 : 25, in den zweiten Sorten wie 5,8 : 148 oder 1 : 25.

Man sieht, dafs das Verhältnifs in allen Sorten von den Blättern dasselbe bleibt; d. h. die Phosphorsäure steht zum Stickstoff auch in den italienischen und französischen Blättern im richtigen Verhältnifs, nur reichen die Mengen der beiden, die in den Blättern enthalten sind, nicht aus, eine Raupe zu ernähren; und hierin mag es zum Theil auch liegen, dafs das Futter nicht gleich und in der ersten Zeit, sondern erst nach und nach, in den folgenden Generationen, seine nachtheilige Wirkung offenbart. Ferner möchte dieses Ergebnifs zum Schlufs berechtigen, dafs man durch Zufuhr von Phosphorsäure auch den Stickstoffgehalt und somit den Nahrungswerth des Blattes erhöhen kann. Denn da das Verhältnifs ein constantes zu bleiben scheint, mufs, wenn man die Bäume mit Phosphorsäure durch Dünger bereichert, auch die Production der stickstoffhaltigen Nährstoffe in reichlicherem Mafse vor sich gehen. Die vortheilhaften Wirkungen einer angemessenen Düngung zeigen sich ohnedies sehr deutlich

im chinesischen Blatt, das nur durch Dünger zu seinem Reichthum an Kali, Phosphorsäure und namentlich Kochsalz gelangen konnte.

Auf die Entstehung der Seidenraupenkrankheit wirken unzweifelhaft noch andere Ursachen ein; dafs aber die Qualität der Nahrung ein Hauptfactor derselben ist, wird wohl nicht geleugnet werden können. Daher mag es auch kommen, dafs in China und Japan die Krankheit so gut wie unbekannt ist *), oder dafs sie, wenn sie überhaupt sich zeigt, in Folge der entsprechenden und vollkommenen Ernährung der Raupe auf nur vereinzelte Individuen beschränkt bleibt.

Ich behalte mir übrigens eine noch weitere Untersuchung dieses Thema's vor, wie ich mich auch schliefslich bewogen fühle, Herrn Geheimerath v. Liebig für die aufmerksame Theilnahme, die er mir während des Verlaufes der ganzen Arbeit widmete, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Ueber die Einwirkung des Kaliums auf die Kohlenwasserstoffe;

von *M. Berthelot* **).

Man nimmt im Allgemeinen an, dafs die Kohlenwasserstoffe nicht durch die Alkalimetalle angegriffen werden, und man hat die letzteren selbst, wegen ihrer Einwirkung auf

*) In ein paar aus dem Chinesischen in's Englische übersetzten neueren Werken : Summary of the principal chinese treatises upon the culture of the mulberry and the rearing of silk worms und Dissertation on the silk manufacture and the cultivation of the mulberry, wird sie sogar nicht einmal erwähnt.

**) Compt. rend. LXIII, 836.

sauerstoffhaltige Substanzen, zur Reinigung der Kohlenwasserstoffe angewendet.

Ich habe indessen kürzlich beobachtet, dafs das Acetylen sehr energisch durch das Kalium und das Natrium angegriffen wird, unter Bildung von Acetylüren dieser Alkalimetalle, und ich habe in einer und derselben Theorie die Constitution dieser Verbindungen und die der Verbindungen, welche das Acetylen bei seiner Einwirkung auf eine grofse Zahl von Metalllösungen bildet, zusammengefafst. Da meine Aufmerksamkeit in solcher Weise auf die gegenseitige Einwirkung der Alkalimetalle und der Kohlenwasserstoffe gelenkt war, habe ich bald erkannt, dafs eine grofse Zahl von Kohlenwasserstoffen durch das Kalium unter Bildung eigenthümlicher Verbindungen angegriffen wird. Dahin gehören : 1) das in dem Steinkohlentheer enthaltene Cumolen $C_{18}H_{12}$; 2) der gleichfalls in dem Steinkohlentheer enthaltene, bezüglich seiner Flüchtigkeit zwischen dem Cumolen und dem Naphtalin stehende flüssige Kohlenwasserstoff ($C_{20}H_{14}$?); 3) das Naphtalin $C_{20}H_8$; 4) das Phenyl $C_{24}H_{10}$; 5) das Anthracen $C_{28}H_{10}$; 6) das Reten $C_{36}H_{18}$, u. a. Alle diese Kohlenwasserstoffe sind in hoher Temperatur entstandene, sehr viel Kohlenstoff und wenig Wasserstoff enthaltende.

Das Styrolen zeigt ein besonderes Verhalten : eine beginnende Einwirkung, und dann Umwandlung zu Metastyrolen.

Ich will mich hier auf die Beschreibung der Naphtalin-Verbindung beschränken; alle anderen Verbindungen können in derselben Art dargestellt und gereinigt werden.

In eine am einen Ende geschlossene Röhre bringt man das Naphtalin und ein Stückchen Kalium; man erhitzt, so dafs Alles geschmolzen ist. Alsbald umhüllt sich das Kalium mit einer schwärzlichen Kruste; man zerdrückt diese Kruste mittelst eines Rührstabes, um die Berührung zu er-

neuern. Es gelingt auf diese Weise, das Kalium fast vollständig umzuwandeln. Die Einwirkung geht vor sich, ohne dafs Wasserstoff entwickelt wird, also durch *Addition*. Man läfst dann die Masse mit Benzin sieden, um das überschüssige Naphtalin aufzulösen, und man erhält zuletzt ein schwarzes Pulver, welches immer eine gewisse Menge Kalium beigemengt enthält. Bringt man letzteres möglichst aufser Betracht, so würde die Zusammensetzung der Substanz sich der durch die Formel $C_{20}H_8K_2$ ausgedrückten nähern.

Wasser zersetzt*) diese Substanz unter Bildung von Kali und eines Kohlenwasserstoffs ($C_{20}H_{10}$?), welcher viel leichter schmelzbar ist, als das Naphtalin, aber immer mit einer gewissen Menge des letzteren verunreinigt erhalten wird, welche der Kaliumverbindung mechanisch beigemengt geblieben war.

Ich will hier nicht weiter auf diese merkwürdigen Verbindungen eingehen, welche im Allgemeinen die explosiven Eigenschaften der Acetylometallverbindungen theilen, und auch nicht auf die Rolle, welche sie mir als intermediäre Verbindungen bei Reactionen spielen zu können scheinen. Ich will mich darauf beschränken, auf ihre Beziehungen zu den blauen Verbindungen hinzuweisen, welche sich bei der Einwirkung der Alkalimetalle auf chlor- und bromhaltige Substanzen bilden. Diese Verbindungen sind von vielen Chemikern beobachtet worden, und namentlich von Bouis bei seinen Untersuchungen über den Caprylalkohol. Ich habe selbst eine Verbindung der nämlichen Art bei der Darstellung des Aethylphenyls wahrgenommen. Diese Verbindungen enthalten zugleich die Elemente der Kohlenwasserstoffe und die der Chlor- oder Bromverbindun-

*) Die Zersetzung darf nur mit kleinen Mengen und unter einer dicken Benzinschichte vorgenommen werden, um Entzündungen und Explosionen zu vermeiden.

gen der Alkalimetalle, zusammen mit den Alkalimetallen selbst; mit Wasser behandelt lösen sie sich, wenn sie nicht Alkalimetalle im freien Zustand beigemengt enthalten, ohne Gasentwickelung, u. s. w.

Folgende Zusammenstellung zeigt die nahe Verwandtschaft, welche zwischen diesen Substanzen besteht:

Acetylen C_4H_2.	Acetylenwasserstoff	$C_4H_2 . H_2$.
Acetylür C_4HNa.	Chlorverb. des Argentacetyls	$C_4HAg . AgCl$
		oder $(C_4HAg_2)Cl$.
Naphtalin $C_{20}H_8$.	Naphtalinwasserstoff	$C_{20}H_8 . H_2$.
. . . . .	Kaliumverb. des Naphtalins	$C_{20}H_8 . K_2$.
Caprylen $C_{16}H_{16}$	Caprylenwasserstoff	$C_{16}H_{16} . H_2$.
. . . . .	Chlorverb. d. Natrocapryls	$C_{16}H_{15}Na . NaCl$
		oder $(C_{16}H_{15}Na_2)Cl$.
Cumolen $C_{18}H_{12}$.	Kaliumverb. d. Cumolens	$C_{18}H_{12} . K_2$?
Phenyläthyl $C_{16}H_{10}$.	Bromverb. d. Natrophenyläthyls	$C_{16}H_9Na . NaBr$
		oder $(C_{16}H_9Na_2)Br$.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

41) Ueber Sulfochlorbenzolsäure und einige Derivate derselben;

nach Untersuchungen von *Robert Otto* und *Ludwig Brummer*
mitgetheilt
von *Robert Otto*.

Bekanntlich gelingt es nicht, wie ich früher gezeigt habe *), direct durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf

*) Vgl. diese Annalen CXLI, 365 und CXLII, 92.

benzol- und toluolschweflige Säure diese in gechlorte oder gebromte benzol- und toluolschweflige Säure überzuführen; das Chlor resp. Brom tritt nicht in das Radical der Säuren hinein, sondern sucht einen ganz anderen Ort auf: indem es den sogenannten typischen, durch Metalle vertretbaren Wasserstoff substituirt, werden die Chlorüre resp. Bromüre der Sulfobenzolsäure und Sulfotoluolsäure gebildet. Die folgenden Formeln mögen diese Verhältnisse anschaulich machen:

$$\underset{\text{benzolschweflige Säure}}{C_6H_5SO\}O} + 2\,Cl \text{ könnten geben } \underset{\text{chlorbenzolschweflige Säure}}{C_6H_4ClSO\}O} + HCl$$

$$C_6H_5SO\}O + 2\,Cl \text{ geben } \underset{\text{Chlorür der Sulfobenzolsäure.}}{C_6H_5SO_2\}} + HCl$$

Hinsichtlich dieses Verhaltens gleichen die Säuren unter anderen dem Benzaldehyd, welcher, wie bekannt, durch Chlor in ganz analoger Weise in das Chlorür der Benzoësäure übergeführt wird *). Es war nun zu versuchen, ob es nicht möglich sei, auf einem anderen Wege wahre Chlorsubstitute jener schwefligen Säuren darzustellen. Da die benzol- und toluolschweflige Säure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Sulfobenzol- und Sulfotoluolchlorür entstehen, so lag es nahe, anzunehmen, dafs die gechlorten Chlorüre auf dieselbe Weise behandelt gechlorte benzol- und toluolschweflige Säure liefern würden, z. B.:

---

*) Die benzolschweflige Säure steht bekanntlich in demselben Verhältnisse zu der Benzolschwefelsäure wie der Benzaldehyd zu der Benzoësäure. Sie ist mit dem noch zu entdeckenden Aldehyd, dessen Formel man im Gegensatze zu der der benzolschwefligen Säure $C_6H_5SO\}O$ so schreiben könnte: $C_6H_5SO_2\}$, nur isomer. Wenn auch ihr Verhalten gegen Chlor und Sauerstoff an aldehydartige Verbindungen, z. B. Benzaldehyd erinnert, so sprechen doch ihre sonstigen Eigenschaften gegen ihre Aldehydnatur.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\,Na = \left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO\\Na\end{matrix}\right\}O + NaCl$$

Sulfochlorbenzolchlorür — chlorbenzolschwefligsaures Natrium.

Der Versuch hat die Richtigkeit der Voraussetzung dargethan. Von meiner Untersuchung über das Verhalten des Sulfobenzids gegen Chlor*) im Besitze einer Quantität reinen Monochlorbenzols, habe ich diese zu den Versuchen verwandt. Dasselbe läfst sich mit Leichtigkeit in Sulfochlorbenzolsäure, diese in Sulfochlorbenzolchlorür überführen, und aus diesem Chlorür resultirt bei Einwirkung von Natriumamalgam die gesuchte chlorbenzolschweflige Säure. Es fehlte mir zur Zeit an dem nöthigen Materiale, um den Versuch auch auf andere homologe Verbindungen auszudehnen; doch unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs dieser zu dem gewünschten Ziele führen wird. Es mag hier nur noch erwähnt werden, dafs sich wirkliches Chlortoluol, C_6H_4Cl, CH_3, wie Chlorbenzol in Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure auflöst, während Chlorbenzyl, C_6H_5, CH_2Cl, wie vorauszusehen war, unter gleichen Verhältnissen sein Chloratom als Salzsäure verliert und in dunkel gefärbte harzartige Producte übergeführt wird. Ich hoffe bald in den Stand gesetzt zu sein, das Chlortoluol in gleicher Richtung untersuchen zu können.

Sulfochlorbenzolsäure.

Darstellung. — Den Ausgangspunkt für die Untersuchung bildete die Sulfochlorbenzolsäure. Dieselbe läfst sich mit Leichtigkeit durch Auflösen von Chlorbenzol in Schwefelsäure darstellen. Reines bei 134 bis 138° siedendes Monochlorbenzol wurde nach und nach zu ungefähr dem doppelten Volumen eines Gemisches von gleichen Raumtheilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, welches (um die be-

*) Vgl. diese Annalen CXXXV, 154 und CXLI, 93.

rührende Fläche möglichst grofs zu machen) in einem geräumigen Gefäfse befindlich war, gegeben. Nach kurzer Zeit, während welcher das Gemisch häufig umgeschüttelt wurde, hatte sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung das Chlorbenzol aufgelöst; beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einem weifsen Krystallbrei. Dieser wurde vorsichtig mit Wasser vermischt, wobei sich Alles wieder auflöste, und die klare, fast wasserhelle Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei in der Wärme neutralisirt. Das Filtrat vom schwefelsauren Blei lieferte beim Eindampfen bis auf den letzten Tropfen fast chemisch reines sulfochlorbenzolsaures Blei, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser völlig rein erhalten werden konnte. Dieses Salz in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, lieferte die freie Sulfochlorbenzolsäure.

Eigenschaften. — Die Sulfochlorbenzolsäure bleibt beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung im Wasserbade als dicker, farbloser, stark sauer reagirender Syrup zurück, welcher in der Kälte zu einem Haufwerk von mannigfach in einander gewachsenen langen, seideglänzenden, dünnen asbestähnlichen weifsen Nadeln erstarrt, die beim Stehen an der Luft wieder Wasser anziehen und zerfliefsen. Wird die Säure längere Zeit im Wasserbade erwärmt, so findet Bräunung statt. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Benzol, ist einbasisch und hat, wie aus ihrer Bildung und der Analyse ihrer Salze folgt — die freie Säure wurde nicht analysirt —, die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$.

Kaliumsalz; wurde durch Neutralisation der freien in Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Kalium dargestellt. Das Salz krystallisirt aus heifsem absolutem Alkohol in kleinen weifsen, glänzenden rhombischen Blättchen, die

kein Krystallwasser enthalten. Es ist leicht in Wasser, schwer in Weingeist, selbst kochendem, löslich, und kann bis 210°, ohne Zersetzung zu erleiden, erhitzt werden. Dasselbe ist auch bei den übrigen noch zu beschreibenden Salzen der Fall.

0,2095 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 210° nichts an Gewicht und gaben 0,0785 SKa_2O_4 = 16,8 pC. Ka.
Die Formel $C_6H_4ClKaSO_3$ verlangt 17,0 pC. Ka.

Natriumsalz auf dieselbe Weise, wie das Kaliumsalz erhalten, gleicht diesem im Aeufseren vollkommen. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

0,6810 Grm. aus Alkohol krystallisirten, lufttrockenen Salzes verloren bei 150° getrocknet 0,0370 H_2O = 5,4 pC. H_2O.

0,3400 Grm. bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1084 SNa_2O_4 = 10,3 pC. Na.

Hieraus folgt die Zusammensetzung:

$3(C_6H_4ClNaSO_3) + 2H_2O$.

Berechnet	Na =	10,7 pC.	Gefunden	10,3 pC.
„	H_2O =	5,3 pC.	„	5,4 pC.

Calciumsalz. Durch Neutralisation der Säure mit Calciumhydrat, Einleiten von Kohlensäure zur Entfernung des überschüssigen Hydrats u. s. w. dargestellt, krystallisirte es aus der wässerigen Lösung in kleinen, weifsen, glänzenden, vierseitigen rhombischen Blättchen, die in Alkohol sehr schwer löslich sind.

1,1805 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,058 H_2O = 4,91 pC.

0,3785 Grm. bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,0865 $CCaO_3$ = 9,1 pC. Ca.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$4\left[\begin{matrix}(C_6H_4Cl)_2\\(SO_2)_2\\Ca\end{matrix}\right]O_2, 5H_2O.$$

Berechnet	Ca =	9,5 pC.	Gefunden	9,1 pC.
„	H_2O =	5,1 pC.	„	4,9 pC.

Das Salz scheint über Schwefelsäure allmälig sein Krystallwasser zu verlieren; denn

0,3820 Grm., welche längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure verweilt hatten, verloren beim Erhitzen bis auf 200° nur noch 0,0035 H_2O, entsprechend 0,9 pC. Wasser.

Baryum-Salz wurde wie das Calcium-Salz dargestellt und krystallisirt in diesem ähnlichen rhombischen Täfelchen, die in Wasser weniger löslich sind.

0,870 Grm. lufttrockenen Salzes gaben bei 140° getrocknet 0,034 = 4,0 pC. H_2O ab.

0,2990 Grm. bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,1360 $SBaO_4$ = 26,7 pC. Ba.

0,1100 Grm. gaben 0,0495 $SBaO_4$ = 26,5 pC. Ba.

Hieraus berechnet sich die Formel $\left[\begin{matrix}(C_6H_4Cl)_2\\(SO_2)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2\Big], H_2O.$

Berechnet	Ba = 26,3 pC.	Gefunden	26,7 u. 26,5 pC.
„	H_2O = 3,4 pC.	„	4,0 pC.

Bleisalz. Die Darstellung ist oben beschrieben worden. Das Salz krystallisirt aus wässeriger Lösung in kleinen, meistens kugelig zusammengewachsenen weifsen glänzenden vierseitigen rhombischen Blättchen, die in Alkohol sehr schwer löslich sind und 1 Molecul Krystallwasser enthalten.

Bei 200° getrocknet:

1. 0,840 Grm. gaben 0,4365 $S\dot{P}bO_4$.
2. 0,2865 Grm. „ 0,2560 CO_2 und 0,036 H_2O.

Berechnet nach der Formel $\left[\begin{matrix}(C_6H_4Cl)_2\\(SO_2)_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2\Big]$.

			Gefunden	
			1.	2.
C_{12}	144	24,3	—	24,3
H_8	8	1,4	—	1,4
Cl_2	71	12,0	—	—
S_2	64	10,8	—	—
O_6	96	16,3	—	—
Pb	208	35,2	35,5	—
	591	100,0.		

1,2235 Grm. über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 140° 0,0360 = 2,9 pC. H_2O.

Die Formel $\left[\begin{matrix}(C_6H_4Cl)_2\\(SO_2)_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2\Big]$, H_2O verlangt 3,0 pC. H_2O.

Kupfersalz wurde durch Neutralisation der Säurelösung mit frisch gefälltem noch feuchtem Kupferoxydhydrat dargestellt; beim Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur blieb es in langen seideglänzenden bläulich-grünen Nadeln zurück, die an der Luft und über Schwefelsäure verwittern, dabei heller werden, in Wasser leicht löslich sind, sich aber wenig in Weingeist lösen.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $2\left[\begin{matrix}(C_6H_4Cl)_2\\(SO_2)_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2\Big]$, $5\,H_2O$.

Das wasserfreie Salz ist weifs und nimmt beim Befeuchten mit Wasser die ursprüngliche bläulich-grüne Färbung wieder an.

0,4230 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 140° 0,0400 H_2O = 9,5 pC.

0,3830 Grm. trockenes Salz gaben 0,0645 CuO = 13,4 pC. Cu.

Berechnet Cu = 14,2 pC. Gefunden 13,4 pC.
„ H_2O = 9,3 pC. „ 9,5 pC.

Der *Aether der Sulfochlorbenzolsäure* entsteht nicht durch Erwärmen der Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol; man erhält ihn leicht durch Auflösen des Chlorürs der Sulfochlorbenzolsäure (siehe unten) in heifsem absolutem Weingeist; Wasser scheidet ihn aus der alkoholischen Lösung als farbloses Oel ab, welches in Weingeist und Aether sich leicht löst, schwerer als Wasser ist, nicht unzersetzt destillirt werden kann und einen eigenthümlichen, dem des Sulfotoluolsäureäthyläthers ähnlichen, aber ungleich schwächeren Geruch besitzt.

Chlorür der Sulfochlorbenzolsäure. Gleiche Molecule trockenen sulfochlorbenzolsauren Natriums und Phosphorsuper-

chlorid wirken sehr heftig ohne Anwendung äufserer Wärme auf einander ein; beim Zusammenreiben verflüssigt sich das Gemisch bald, es entweicht Phosphoroxychlorid und nach Beendigung der Reaction wird die Masse wieder fest; man übergiefst sie zur Entfernung der Salze u. s. w. mit Wasser und krystallisirt das ungelöst bleibende, vorher wiederholt mit Wasser gewaschene Chlorür aus *alkoholfreiem* Aether um. Das Sulfochlorbenzolchlorür bildet sehr schöne, wohl ausgebildete, solide, wasserhelle, auf einigen Flächen gestreifte vierseitige rhombische Tafeln oder Säulen, die oft eine beträchtliche Gröfse, bis zu einem Zoll, erreichen. Sie besitzen einen eigenthümlichen, dem des Sulfotoluolchlorürs täuschend ähnlichen Geruch, lösen sich leicht in Aether und Benzol, in Alkohol unter Bildung des Aethers (siehe oben), nicht in Wasser, und schmelzen bei 50 bis 51°. Suspendirt man sie in heifsem Wasser und leitet einen Strom Chlorgas hindurch, so verflüchtigen sie sich mit den Wasserdämpfen. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\SO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ ausgedrückt.

Ueber Schwefelsäure und Kalistückchen getrocknet:

1. 0,240 Grm. gaben 0,300 CO_2 und 0,044 H_2O.

2. 0,351 Grm. gaben 0,468 AgCl.

Berechnet nach $C_6H_4Cl_2SO_2$			Gefunden	
			1.	2.
C_6	72	34,1	34,1	—
H_4	4	1,9	2,0	—
Cl_2	71	33,6	—	33,0
S	32	15,2	—	—
O_2	32	15,2	—	—
	211	100,0.		

Beim Kochem mit Wasser erleidet das Chlorür keine Zersetzung, beim Erhitzen mit Alkalien wird Chlormetall gebildet und sulfochlorbenzolsaures Salz regenerirt.

Eine Quantität Sulfochlorbenzolchlorür wurde mit Barythydrat gekocht, bis vollständige Zesetzung eingetreten war, die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt, im Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure erwärmt, und wieder mit kohlensaurem Baryum neutralisirt; aus dem Filtrate vom schwefelsauren Baryum schieden sich beim Eindampfen kleine vierseitige rhombische Blättchen aus, deren Krystallwasser und Baryumgehalt mit sulfochlorbenzolsaurem Baryum stimmte.

0,2590 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,010 H_2O = 3,9 pC.

0,2490 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1100 $SBaO_4$ = 26,2 pC. Ba. — Die Formel $C_{12}H_8Cl_2BaS_2O_6$, H_2O verlangt 26,3 pC. Ba und 3,4 pC. H_2O.

Rauchende Salpetersäure löst Sulfochlorbenzolchlorür erst beim Erwärmen; wird dieses nur einige Zeit fortgesetzt, so scheidet sich bei Zusatz von Wasser fast alles Chlorür in unverändertem Zustande wieder ab; erwärmt man mehrere Stunden mit einem grofsen Ueberschusse von Salpetersäure, so wird schliefslich durch Wasser nichts mehr gefällt; die Lösung enthält Nitrosulfochlorbenzolsäure.

Sulfochlorbenzolamid. — Man erwärmt das Chlorür einige Zeit mit weingeistigem Ammoniak; es scheidet sich Chlorammonium ab, die Zersetzung ist bald beendigt. Man dampft die alkoholische Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne ein, zieht zur Entfernung von Salmiak den Rückstand mit kaltem Wasser aus und krystallisirt das in diesem Unlösliche aus heifsem Wasser um; das Amid scheidet sich beim Erkalten der Lösung in kleinen weifsen glänzenden Nadeln aus. Läfst man eine kalt gesättigte Lösung langsam verdunsten, so erhält man es in 1 bis 2 Zoll langen, dünnen, wasserhellen, vierseitigen rhombischen Säulen. Es löst sich leicht in heifsem Wasser, Aether und Alkohol, wenig in kaltem Wasser. Schmelzpunkt 143 bis 144°.

Es hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

0,2185 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Amid gaben 0,0154 N.

Berechnet nach $C_6H_6ClNSO_2$			Gefunden
C_6	72	37,6	—
H_6	6	3,1	—
Cl	35,5	18,5	—
N	14	7,4	7,1
S	32	16,7	—
O_2	32	16,7	—
	191,5	100,0.	

Chlorphenylsulfhydrat. — Man erhält diese dem von Vogt zuerst dargestellten *) Benzylsulfhydrat entsprechende Verbindung durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Sulfochlorbenzolchlorür nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 6H = \left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}S + HCl + 2H_2O.$$

Man bringt das Chlorür in eine lebhaft Wasserstoff entwickelnde Mischung von Zink, Wasser und Schwefelsäure, die sich in einem am unteren Ende eines Kühlers angebrachten Kolben befindet — die Entwickelung wird fast momentan schwächer und es tritt der den Mercaptanen eigenthümliche widerliche Geruch auf —, läfst einige Stunden in

*) Vogt (diese Annalen CXIX, 142) bezeichnete die durch Einwirkung von Wasserstoff auf Sulfobenzolchlorür entstehende Verbindung $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ mit dem Namen Benzylsulfhydrat; da aber später Märker (diese Annalen CXXXVI, 75) denselben Namen der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S$ beilegte und dieser jedenfalls für *diese* passender ist, so bezeichne ich die Vogt'sche Verbindung als Phenylsulfhydrat, den von mir durch Einwirkung von Wasserstoff aus chlorbenzolschwefliger Säure dargestellten Körper, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}S$, als Chlorphenylsulfhydrat.

der Wärme stehen und unterwirft sodann den Inhalt des Kolbens der Destillation; der Mercaptan verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und sammelt sich in der Vorlage anfangs ölförmig, bald krystallinisch erstarrend an. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist er vollkommen rein.

Er bildet prachtvolle, grofse, vierseitige rhombische Tafeln, die oft die ganze Flüssigkeit durchsetzen, sich eigenthümlich weich, fettig anfühlen lassen und einen höchst widerwärtigen, an den des Vogt'schen Benzylsulfhydrat und des Märker'schen Metabenzylsulfhydrat zugleich erinnernden Geruch besitzen. Dieser erregt heftige Kopfschmerzen.

Das Chlorphenylsulfhydrat löst sich leicht in Aether, Benzol und heifsem Weingeist, nicht in Wasser; das über der Verbindung gestandene Wasser besitzt den Geruch derselben in hohem Grade; es schmilzt bei 53 bis 54°, läfst sich leicht mit den Wasserdämpfen überdestilliren und verflüchtigt sich beim vorsichtigen Erhitzen für sich im trockenen Zustande ebenfalls ohne Zersetzung. Die Dämpfe desselben wirken lösend auf vulkanisirtes Caoutchouc ein.

0,210 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3840 CO_2 und 0,0665 H_2O.

Berechnet nach $C_6H_4Cl\}S$			Gefunden
C_6	72	49,8	49,9
H_5	5	3,5	3,5
Cl	35,5	24,6	—
S	32	22,1	—
	144,5	100,0.	

Die alkoholische Lösung des Sulfhydrats giebt mit essigsaurem Blei einen voluminösen, citrongelben, in Wasser und Alkohol selbst bei Siedehitze unlöslichen, am Lichte unveränderlichen, schwach nach dem Sulfhydrat riechenden Niederschlag, welcher nach der Formel $\frac{(C_6H_4Cl)_2}{Pb}\}S_2$ zusammengesetzt ist.

Beim Trocknen schwindet die Verbindung stark und bleibt auf dem Filter als gelbe, krystallinisch glänzende Masse zurück. Erhitzt man sie im trockenen Zustande, so wird sie erst dunkelgelb, dann gelbbraun, braun und schmilzt schliefslich ohne zersetzt zu werden zu einer blutrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und ihre ursprüngliche Farbe wieder annimmt.

0,2805 Grm. im Vacuo neben Schwefelsäure getrocknet gaben 0,1695 $SPbO_4$.

Berechnet nach $C_{12}H_8Cl_2PbS_2$			Gefunden
C_{12}	144	29,1	—
H_8	8	1,6	—
Cl_2	71	14,4	—
Pb	208	42,0	41,2
S_2	64	12,9	—
	495	100,0.	

Auch andere Metallsalze, z. B. Quecksilberchlorid, fällen die alkoholische Lösung des Chlorphenylsulfhydrats. Der durch Sublimat entstehende Niederschlag ist weifs, in Wasser und Alkohol selbst bei Siedehitze gleich unlöslich.

Chlorphenylbisulfür. — Vogt (a. a. O.) erhielt aus seinem Benzylsulfhydrat durch Einwirkung von oxydirenden Agentien Zweifach-Schwefelbenzyl. Eben so läfst sich das dem Chlorphenylsulfhydrat entsprechende Chlorphenylbisulfür darstellen. Man erwärmt das Sulfhydrat mit Salpetersäure von 1,12 spec. Gewicht; die Schwefelverbindung schmilzt und wenn die Temperatur bis zu einem bestimmten Punkte gestiegen ist, so beginnt die Reaction, daran leicht erkenntlich, dafs sich die auf der Säure befindliche Schicht von Sulfhydrat in Folge der Absorption von Stickoxyd oder salpetriger Säure dunkel färbt. Dann entfernt man vom Feuer, die Reaction geht von selbst zu Ende. Man verdünnt mit Wasser, wascht das bald erstarrende Bisulfür wiederholt mit Wasser und krystallisirt es aus heifsem Alkohol um.

Die Bildung des Bisulfürs erfolgt nach folgender Gleichung :

$$2\,\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}S + O = \left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}S_2 + H_2O.$$

Die Analyse der im Vacuo getrockneten Verbindung gab folgende Resultate :

I. 0,190 Grm. gaben 0,190 AgCl.

II. 0,280 Grm. gaben 0,080 H_2O und 0,5065 CO_2.

Berechnet nach $C_{12}H_8Cl_2S_2$			Gefunden	
			I.	II.
C_{12}	144	50,2	—	49,3
H_8	8	2,8	—	3,2
Cl_2	71	24,7	24,7	—
S_2	64	22,3	—	—
	287	100,0.		

Das Chlorphenylbisulfür bildet oft $^1/_2$ Zoll grofse dünne weifse, mit einem geringen Stich ins Gelbliche versehene sechsseitige Tafeln, ist in Wasser unlöslich und löst sich leicht in Aether und heifsem Alkohol. Es ist geruchlos, schmilzt bei 71° und läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung trocken destilliren.

Durch nascirenden Wasserstoff wird das Bisulfür mit Leichtigkeit wieder in das Sulfhydrat übergeführt. Bringt man es in eine lebhafte Wasserstoffentwickelung aus Zink und verdünnter Schwefelsäure, so tritt augenblicklich der penetrante Geruch nach Chlorphenylsulfhydrat auf. Der Körper war an seinem Schmelzpunkte und dem gelben Bleiniederschlage leicht als solcher zu erkennen.

In allen diesen Punkten verhalten sich das Chlorphenylsulfhydrat und Chlorphenylbisulfür wie die von Vogt entdeckten entsprechenden chlorfreien Verbindungen. Ob das Chlorphenylsulfhydrat, wie dieses von Vogt für die entsprechende chlorfreie Verbindung beobachtet worden ist, schon beim blofsen Stehen seiner Lösung in alkoholischer Ammoniakflüssigkeit an der Luft in das Bisulfür übergeht, habe ich nicht experimentell geprüft; es mag hier jedoch

noch erwähnt werden, dafs das Sulfhydrat beim Liegen an der Luft allmälig feucht wird, was wahrscheinlich von einer durch den Sauerstoff derselben bewirkten Zersetzung herrührt.

Verhalten des Sulfochlorbenzolchlorürs gegen Natriumamalgam. Bildung der chlorbenzolschwefligen Säure.

Wie man aus dem Sulfobenzolchlorür durch Einwirkung von Natriumamalgam die benzolschweflige Säure darstellen kann, so gewinnt man aus dem Sulfochlorbenzolchlorür nach derselben Methode die chlorbenzolschweflige Säure. Die Einzelheiten des Verfahrens sind in dieser Zeitschrift bei Gelegenheit meiner Mittheilungen über benzolschweflige Säure und toluolschweflige Säure *) so ausführlich besprochen worden, dafs wir von einer Wiederholung derselben an dieser Stelle füglich abstrahiren können. Um die Bildung von Nebenproducten zu umgehen, liefs ich das Amalgam nicht auf in Aether, sondern in bei ungefähr 110 bis 115° siedendem Toluol gelöstes Sulfochlorbenzolchlorür einwirken. Nach Beendigung der Reaction wurde das Toluol von dem aus Kochsalz und sulfochlorbenzolsaurem Natrium bestehenden Gemische nicht abdestillirt, sondern das Ganze in möglichst wenig Wasser aufgelöst, wobei das Toluol sich auf diesem ansammelte und leicht mechanisch entfernt werden konnte, und die vom Quecksilber getrennte Salzlösung mit Salzsäure versetzt, wodurch die chlorbenzolschweflige Säure in kleinen gelblich gefärbten Nadeln abgeschieden wurde, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle vollends gereinigt wurden. Die kochsalzhaltige Mutterlauge lieferte beim Eindampfen noch eine kleine Menge Säure.

Die chlorbenzolschweflige Säure hat die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\SO\\H\end{matrix}\right\}O$.

*) Vgl. diese Annalen a. a. O.

Im Vacuo neben Schwefelsäure getrocknet:

1. 0,3285 Grm. gaben 0,481 CO_2 und 0,101 H_2O.
2. 0,408 Grm. gaben 0,6145 CO_2 und 0,1125 H_2O.
3. 0,517 Grm. gaben 0,420 AgCl.

Berechnet nach $C_6H_5ClSO_2$			Gefunden		
			1.	2.	3.
C_6	72	40,8	39,9	41,1	—
H_5	5	2,8	3,4	3,1	—
Cl	35,5	20,1	—	—	20,1
S	32	18,1	—	—	—
O_2	32	18,2	—	—	—
	176,5	100,0.			

Die chlorbenzolschwefelige Säure bildet kleine weifse Nadeln, wenn sie aus verdünnter Lösung krystallisirt oft mehrere Zoll lange weifse glänzende dünne vierseitige rhombische Säulen, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sowie in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 88 bis 90°.

Natriumsalz. — Durch Neutralisation der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Natrium gewonnen, krystallisirt es beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Weingeist in sehr schönen wasserhellen, sehr regelmäfsig ausgebildeten vierseitigen rhombischen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und wie die noch zu beschreibenden chlorbenzolschwefligsauren Salze bis auf 220° ohne zersetzt zu werden erhitzt werden können. Das Salz hat die Zusammensetzung $C_6H_4ClNaSO_2$, $2H_2O$. — Das wasserhaltige Salz wird beim Entwässern weifs und undurchsichtig.

0,1490 Grm. bei 140° getrocknet gaben 0,052 SNa_2O_4 = 11,8 pC. Na.
0,2825 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0485 = 10,7 pC. H_2O.

Berechnet			Gefunden	
Na	11,6 pC.		Na	11,8 pC.
H_2O	11,1 „		„	10,7 „

Calciumsalz, durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Calcium gewonnen, bildet kleine, in heifsem Wasser leicht, schwer in Alkohol lösliche, weifse glänzende Nadeln. Sie enthalten kein Krystallwasser.

0,1160 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,0395 $SCaO_4$ = 10,2 pC. Ca.
Die Formel $C_{12}H_8Cl_2CaS_2O_4$ verlangt 10,2 pC. Ca.

Baryumsalz, wie das Calciumsalz dargestellt, ist in Wasser noch schwerer löslich als dieses, gleicht ihm im Uebrigen vollständig. Es enthält kein Krystallwasser.

0,1110 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,0530 $SBaO_4$ = 28,1 pC. Ba.
Die Formel $C_{12}H_8Cl_2BaS_2O_4$ verlangt 28,2 pC. Ba.

Bleisalz, durch Fällung der Lösung des Natriumsalzes mit Bleiacetat dargestellt, ist ein weifser, selbst im kochenden Wasser nur sehr wenig löslicher, in Alkohol so gut wie unlöslicher krystallinischer Niederschlag. Die wässerige Lösung liefs beim Erkalten kleine weifse glänzende Nadeln fallen, die beim Erhitzen bis auf 200° nur 0,8 pC. H_2O verloren, also kein Krystallwasser zu enthalten scheinen.

0,1130 Grm. bei 200° getrocknet gaben 0,062 $SPbO_4$ = 37,5 pC. Pb.
Die Formel $C_{12}H_8Cl_2PbS_2O_4$ verlangt 37,2 pC. Pb.

Erwärmt man chlorbenzolschweflige Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol, so wird durch Wasserzusatz ein bald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt, welches mit kohlensaurem Natrium zur Entfernung beigemengter unzersetzter Säure gewaschen u. s. w. aus Weingeist in kleinen farblosen, bei 123° schmelzenden, beim Erwärmen schwach nach Sulfotoluolsäureäthyläther riechenden Nadeln krystallisirte; dieselben repräsentiren zweifelsohne den Chlorbenzolschwefligsäureäthyläther. Sie wurden nicht analysirt.

Die benzolschweflige Säure wird bekanntlich äufserst leicht, schon beim Liegen an der Luft, unter Aufnahme von Sauerstoff in Benzolschwefelsäure übergeführt. Die chlorbenzolschweflige Säure ist weit haltbarer, sie bleibt an der Luft unverändert; bringt man sie jedoch in eine Lösung von Chromsäure, so findet, selbst wenn diese ganz verdünnt ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd statt und die Flüssigkeit enthält Sulfochlorbenzolsäure. Im Uebrigen gleicht die chlorbenzolschweflige Säure in allen Stücken der benzolschwefligen Säure.

Chlorbenzolschweflige Säure und Chlor. — Suspendirt man chlorbenzolschweflige Säure in Wasser, und leitet unter gelindem Erwärmen Chlor ein, so schmilzt die Säure bald zu einem farblosen Oel, welches beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch erstarrt und aus Aether in den prachtvollen Rhomboëdern krystallisirt, welche das Sulfochlorbenzolchlorür characterisiren. Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften liefsen keinen Zweifel über die Identität. Von einer Analyse wurde deshalb abstrahirt.

Chlorbenzolschweflige Säure und nascirender Wasserstoff. — Wie die benzolschweflige Säure durch Wasserstoff im Status nascens in Phenylsulfhydrat übergeführt wird, so liefert die chlorbenzolschweflige Säure das entsprechende Chlorphenylsulfhydrat. Bringt man die Säure in ein Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure, so tritt augenblicklich der characteristische Geruch nach Chlorphenylsulfhydrat auf und dieses läfst sich nach einiger Zeit mit den Wasserdämpfen überdestilliren. Es schmilzt bei 53 bis 54°, giebt in alkoholischer Lösung den gelben Bleiniederschlag und wird durch Salpetersäure in bei 71° schmelzendes Chlorphenylbisulfür übergeführt. An der Identität des auf diese Weise erhaltenen Mercaptans mit dem direct aus dem Sulfochlorbenzolchlorür gewonnenen kann füglich nicht gezweifelt werden.

Natriumamalgam in alkalischer Lösung zersetzt die chlorbenzolschweflige Säure nicht; nachdem sie ungefähr 24 Stunden bei 90 bis 100° mit einem grofsen Ueberschusse von Amalgam behandelt war, wurde sie durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden.

Concentrirte Schwefelsäure löst chlorbenzolschweflige Säure schon in der Kälte auf; die Flüssigkeit ist farblos, erwärmt man dann vorsichtig, so nimmt man ein hübsches Farbenspiel wahr; die Flüssigkeit wird zunächst gelb, dann grün und schliefslich prachtvoll indigblau. Zugleich tritt ein eigenthümlicher Geruch auf. Die Färbung bleibt auch bei

sehr starkem Erhitzen; eine kleine Menge chlorbenzolschwefliger Säure färbt eine verhältnifsmäfsig grofse Menge Schwefelsäure intensiv. Verdünnt man die blaue Flüssigkeit mit Wasser, so verschwindet die Färbung und es wird ein gelblichweifser, anscheinend amorpher Körper gefällt. Dieselbe Reaction geben aufser den Salzen der Säure das Chlorphenylsulfhydrat und das Chlorphenylbisulfür.

Wie ich früher *) gezeigt habe, gelingt es nicht, nach der von Gericke angegebenen Methode durch Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid die Verbindung $C_6H_{10}SO_2$, Cl_4 und aus dieser durch Einwirkung von Kaliumhydrat Bichlorsulfobenzid $\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\Big\}SO_2$ darzustellen.

Sehr leicht erhält man diese Verbindung durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Monochlorbenzol:

$$2\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\Big\} + SO_3 = \begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\Big\}SO_2 + H_2O.$$

Sie bildet schöne seidenglänzende, geruchlose weifse Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, sich leicht in heifsem Weingeist lösen und bei 140 bis 141° schmelzen.

Wie bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol aufser Sulfobenzid sich Sulfobenzolsäure bildet, so entsteht bei der Darstellung des Bichlorsulfobenzids als Nebenproduct Sulfochlorbenzolsäure.

Ueber die Eigenschaften und das chemische Verhalten des Bichlorsulfobenzids werde ich demnächst Ausführlicheres mittheilen.

Greifswald, den 15. März 1867.

---

*) Diese Annalen a. a. O.

Ueber das Siliciumchloroform und dessen Derivate;

von *C. Friedel* und *A. Ladenburg.**)

Im Jahre 1857 haben Buff und Wöhler durch Erhitzen von krystallisirtem Silicium in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff eine Verbindung erhalten, der sie die Formel $Si_2Cl_3 + 2\,HCl$ (Si = 21) zuerkennen**). Einige Jahre später verdoppelte Wöhler die Formel, um die Analogie dieser Verbindung mit einem zu jener Zeit aus Siliciumcalcium dargestellten Körper, dem *Leukon*, besser hervortreten zu lassen. Er schrieb dieses Chlorür dann: $Si_6Cl_{10}H_4$ (Si = 14), und gab dem Oxyd, das durch Zersetzung des Chlorürs durch Wasser von 0° entsteht, die Formel $Si_6O_{10}H_4$, indem er gleichzeitig die Ansicht aussprach, dafs dasselbe identisch sei mit dem Leukon ***).

Wöhler hatte sich schon überzeugt, dafs die von ihm beschriebenen Verbindungen nicht im Zustand chemischer Reinheit erhalten worden waren, er glaubte daher auch die Frage über die Zusammensetzung dieser interessanten Körper noch nicht erledigt, sondern bemerkt am Ende seiner Abhandlung †):

„Wenn also einerseits das Dasein und die Eigenthümlichkeit aller dieser Siliciumverbindungen wohl erwiesen ist, so bleiben doch noch Zweifel über ihre wahre Zusammensetzungsweise, die nur durch neue Untersuchungen zu lösen sind. Diese mufs ich aus Mangel an Zeit Anderen überlassen, die in der Auffindung von Mittel und Wegen, diese Körper zur Analyse im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten,

*) Der franz. Acad. im Auszuge den 27. Februar 1867 mitgetheilt.
**) Diese Annalen CIV, 94.
***) Daselbst CXXVII, 257.
†) Daselbst CXXVII, 271.

vielleicht glücklicher sind, als ich es trotz aller Bemühungen gewesen bin."

Und es müssen wirklich dem unbefangenen kritischen Leser Zweifel über die Richtigkeit der von Wöhler angenommenen Moleculargröfsen aufsteigen. Sein Chlorür siedet bei 42°, das Siliciumchlorid bei 59°. Im Allgemeinen steigt der Siedepunkt mit der Complication des Moleculs, einige vereinzelte Fälle ausgenommen; hier aber fand gerade das Umgekehrte statt; die Verbindung $Si_6Cl_{10}H_4$ destillirte fast 20° unter dem Siedepunkt von Si_2Cl_4. Bedenkt man ferner, dafs weder eine Dampfdichtebestimmung, noch sonst ein sicherer Anhalt über die Moleculargröfse vorlag, so wird man die Gründe begreifen, die uns zu einer neuen Untersuchung der interessanten, von Buff und Wöhler entdeckten Verbindungen bewogen.

Freilich waren diese nicht nur negativer Art, sondern wir hatten, gestützt auf die Tetratomicität des Siliciums und seine Analogie mit dem Kohlenstoff, die Idee, dafs das von Buff und Wöhler dargestellte Chlorür möglicherweise eine dem Chloroform analog zusammengesetzte Verbindung, ihre Moleculargröfse also dreimal zu grofs angenommen worden sei. Die Differenz der der Formel $SiCl_3H$ (Si = 28) entsprechenden Zahlen mit den von Buff und Wöhler ausgeführten Analysen glaubten wir durch eine Verunreinigung des neuen Chlorürs mit Siliciumchlorid, welches, wie diese Gelehrten bemerkten, immer gleichzeitig entsteht, erklären zu können.

Zur Darstellung des Chlorürs bedienten wir uns der von Buff und Wöhler angegebenen Methode und folgten genau ihren Vorschriften. Man erhält auf diese Weise eine sehr gute (nahezu theoretische) Ausbeute an Chlorüren, die aber zum gröfseren Theil aus gewöhnlichem Chlorsilicium $SiCl_4$ bestehen. — Die Trennung beider Verbindungen ist uns erst durch oft wiederholte fractionirte Destillation gelungen. Man

erhält so 1) ein zwischen 35 und 37 und 2) ein zwischen 55 und 60° siedendes Product. Das letztere ist $SiCl_4$, das andere die von Buff und Wöhler entdeckte Verbindung.

Die Analyse derselben wurde in der Weise ausgeführt, dafs die Substanz in einem Kügelchen, dessen Gewicht vorher bestimmt war, abgewogen und dieses in ein dickwandiges Rohr, das mit verdünntem wässerigen Ammoniak gefüllt war, gebracht wurde. Das Rohr wurde dann zugeschmolzen und das Kügelchen zerschlagen. Die Reaction ist ziemlich heftig und unter Wasserstoffentwickelung bildet sich ein Niederschlag von Kieselsäure. Nach einiger Zeit liefs man das Rohr aufblasen, wobei der Wasserstoff entwich, brachte den Röhreninhalt in eine Platinschale und dampfte auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Zum Rückstand ward Wasser hinzugesetzt und filtrirt. Die Kieselsäure wurde geglüht und gewogen, im Filtrat das Chlor wie gewöhnlich bestimmt.

I. 0,376 Grm. gaben so 0,167 Kieselsäure. (Die Chlorbestimmung ging verloren.)

II. 0,2555 Grm. gaben 0,1124 Kieselsäure, 0,7975 AgCl und 0,012 Ag, oder in Procenten :

	I.	II.	ber. nach d. Formel $SiCl_3H$
Si	20,72	20,53	20,66
Cl	—	78,76	78,59

Die Analysen stimmen also sehr genau mit der Formel $SiCl_3H$, welche durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt wird. Diese wurde nach der Methode von Gay-Lussac ausgeführt und ergab 4,64; die Theorie verlangt 4,69.

Folgendes sind die direct beobachteten Werthe :

Substanz	0,241 Grm.
Volum des Dampfes	70,5 CC.
Temperatur des Bades . . .	100°
Barometer bei 15° . . .	158,2 MM.
Quecksilberhöhe	168,5 MM.

Das Chlorür $SiCl_3H$ besitzt alle die von seinen Entdeckern schon so sorgfältig beschriebenen Eigenschaften, von denen besonders seine Leichtigkeit zu explodiren be-

merkt werden mufs. Ist sein Dampf mit Luft gemengt, so reicht die Annäherung eines heifsen Körpers hin, eine Entzündung von einem Knall begleitet zu verursachen. Im Aussehen und Geruch gleicht es sehr dem Siliciumchlorid und zersetzt es sich mit Wasser eben so leicht wie dieses; doch ist die Reaction in diesem Falle von einer Wasserstoffentwickelung begleitet, wodurch es sich wesentlich von $SiCl_4$ unterscheidet.

Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein; es bildet sich neben Salzsäure Chlorsilicium nach der Gleichung:

$$SiCl_3H + Cl_2 = SiCl_4 + HCl.$$

Der Versuch wurde mit einem zwischen 37 und 45° siedenden Product in einem Ballon vorgenommen, der mit einer auf — 10° abgekühlten Vorlage in Verbindung stand. Als das Chlor nicht mehr absorbirt wurde, ward destillirt und so ein zwischen 57 und 60° siedender Körper erhalten, dessen Identität mit $SiCl_4$ nicht zu bezweifeln war.

Brom wirkt in der Kälte nicht darauf ein; doch verschwindet die Farbe desselben, wenn man ein Gemisch von $SiCl_3H$ und Brom auf 100° erhitzt. Das Product haben wir noch nicht näher untersucht; wir werden später darüber berichten.

Sehr interessant ist das Product der Zersetzung von $SiCl_3H$ mit Wasser von 0°, welches schon von Buff und Wöhler untersucht wurde. Diese Gelehrten haben dafür die Formel $Si_2O_3 + 2\,HO$ (Si = 21) angegeben, welche auch mit einigen (aber nicht allen) ihrer Analysen stimmt. Dasselbe ist schwer frei von Kieselsäure zu erhalten, da es bei der geringsten Erwärmung im feuchten Zustand unter Wasserstoffentwickelung in Kieselsäure zerfällt und eine Reinigung dieses Oxyds nicht möglich ist. — Wir benutzten zu seiner Darstellung ein zwischen 34 und 37° siedendes Chlorür, was, wie die Analysen gezeigt hatten, frei von Si-

liciumchlorid war und verfuhren folgendermafsen: das Chlorür wurde aus einem Röhrchen langsam in auf 0° abgekühltes Wasser destillirt. Das Destillationsrohr endete in einen Trichter, um eine Verstopfung zu vermeiden. Es bildet sich sogleich ein weifser unlöslicher Körper, der so schnell als möglich abfiltrirt und mit eiskaltem Wasser gewaschen wurde. Derselbe wurde zuerst im luftleeren Raume über Schwefelsäure und dann bei 150° getrocknet. Er stellt dann ein weifses Pulver dar, das sich im Aussehen nicht sehr von amorpher Kieselsäure unterscheidet.

I. 0,1935 Grm. desselben gaben bei vorsichtiger Behandlung mit verdünntem wässerigem Ammoniak bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung, nach dem Abdampfen und Glühen 0,2166 Kieselsäure.

II. 0,2667 Grm. gaben bei derselben Behandlung 0,3027 Kieselsäure.

Der Wasserstoff der Substanz wurde dem Volumen nach bestimmt. Eine kleine gewogene Menge desselben wurde in einem Röhrchen in ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometer gebracht und das Volum der eingeführten Luft abgelesen. Es ward dann Kalilauge eintreten lassen und die sogleich eintretende Zersetzung durch Bewegen des Eudiometers beendigt. Es ward dann wieder abgelesen; die Differenz der zweiten und ersten Ablesung gab das Volumen des entstandenen Wasserstoffs, das auf 0° und 760 MM. Druck berechnet wurde.

III. 0,0682 Grm. Substanz gaben 31 CC. Wasserstoff bei 11° und 770 MM. Druck.

IV. 0,0563 Grm. Substanz gaben 25 CC. Wasserstoff bei 12° und 757,1 MM. Druck.

	ber. nach der Formel $Si_2O_3H_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
Si	52,83	52,25	52,94	—	—
H	1,88	—	—	1,98	1,88

Wie ersichtlich entsprechen die Analysen der Formel SiO_3H_2*). Die Reaction ging also nach folgender Gleichung vor sich:

*) Zwei der von Buff und Wöhler angeführten Kieselsäurebe-

$$2\ SiCl_3H + 3\ H_2O = \left.\begin{matrix} SiOH \\ SiOH \end{matrix}\right\}O + 6\ HCl.$$

Wir haben den von Wöhler und Buff angegebenen Eigenschaften dieser Substanz Nichts hinzuzufügen und wenden uns nun zu einer neuen Reaction des Chlorürs $SiCl_3H$, die dasselbe durch Zersetzung mit absolutem Alkohol erfährt.

Dieselbe läfst sich so formuliren :

$$SiHCl_3 + 3\ C_2H_6O = \left.\begin{matrix} SiH \\ 3\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O_3 + 3\,HCl.$$

Um sie auszuführen, bedarf man vollständig entwässerten Alkohols, da sonst complicirtere Zersetzungsproducte (Polysilicate) entstehen. Wir bedienten uns zur Erreichung dieses Zweckes eines schon von Friedel und Crafts angegebenen Verfahrens, d. h. erhitzten über Natriumäthylat destillirten Alkohol einige Zeit mit Kieselsäureäther.

Die Reaction selbst wird so vorgenommen, dafs man das Chlorür in einen langhalsigen Kolben bringt und die von der Theorie verlangte Menge Alkohol tropfenweise zufallen läfst. Abzukühlen ist unnöthig, da das Entweichen der Salzsäure eine starke Kälte hervorbringt. Nach Beendigung der Zersetzung erwärmt man gelinde und destillirt dann. Es gehen zuerst einige Tropfen Alkohol über; doch beginnt die Destillation erst gegen 140°, wo unter steigendem Siedepunkt nach und nach die ganze Menge des Aethers übergeht. Die Reinheit desselben hängt von der des Chlorürs ab; enthielt dasselbe wie in unserm Falle $SiCl_4$*), so bildet sich natürlich auch Kieselsäureäther. Die beiden

---

stimmungen stimmen sehr gut mit dieser Formel überein, und geben diese Chemiker an, dafs gerade diese Analysen von einer mit lebhafterem Lichte verbrennenden Portion herrührten. Die gefundenen Zahlen sind : 52,75 pC. Si und 52,54 pC. Si.

Es ist klar, dafs zur Aufstellung der Formel gerade die Analysen am geeignetsten sind, die am meisten Si geben, da die Verunreinigung in SiO_2 besteht, also eine Verringerung des Siliciumgehalts bewirkt.

*) Es war zur Reaction ein zwischen 37 und 45° siedendes Product angewendet worden.

Aetherarten können durch wiederholte fractionirte Destillation getrennt werden und erhält man so neben $Si(C_2H_5O)_4$ ein zwischen 134 und 137° siedendes Product, welchem die Formel $SiH(C_2H_5O)_3$ zugehört, wie folgende Analysen beweisen :

I. 0,336 Grm. Substanz gaben, in einem Platintiegel sorgfältig mit alkoholischem Ammoniak zersetzt, abgedampft und geglüht 0,1203 Kieselsäure.

II. 0,2988 Grm. gaben bei Verbrennung mit CuO 0,4820 CO_2 und 0,2502 H_2O.

III. 0,2540 Grm. gaben bei Verbrennung mit CuO 0,4130 CO_2 und 0,254 H_2O.

	Ber. nach der Formel $SiH(C_2H_5O)_3$	Gefunden I.	II.	III.
Si	17,07	16,71	—	—
C	43,90	—	44,01	44,33
H	9,75	—	9,30	9,72

Dieser Aether ist eine farblose, sehr hygrosgopische Flüssigkeit vom angenehmem, an Kieselsäureäther erinnerndem Geruch. Sie siedet bei 134°. Mit Wasser zersetzt sie sich langsam, rascher mit Ammoniak oder Kali, unter heftiger Wasserstoffentwickelung. Ihr Dampf mit Luft gemengt verpufft.

Eine sehr merkwürdige Reaction characterisirt übrigens diesen Aether und unterscheidet ihn wesentlich von Kieselsäureäther. Wirft man ein Stückchen Natrium in die Flüssigkeit, so entsteht zuerst eine schwache Wasserstoffentwickelung, von der Feuchtigkeit des Natriums herrührend. Erwärmt man dann gelinde, so beginnt eine neue Gasentwickelung, und zwar bildet sich *Siliciumwasserstoff*, erkennbar an der leichten Entzündbarkeit und der Art, wie er verbrennt; es bilden sich dabei Flocken von Kieselsäure und setzt sich am Rande des Röhrchens ein Anflug von braunem amorphem Silicium ab. Wir haben die Reaction benutzt, um dieses Gas, das bekanntlich noch nicht rein hat erhalten werden können *), zu analysiren und seine Formel festzustellen. Diefs geschah auf folgende Weise : Ungefähr 5 Grm. des Aethers wurden in ein Röhrchen gebracht, das mit einer

*) Diese Annalen CIII, 318; CIV, 94.

Gasableitungsröhre verbunden war; es wurde dann Natrium in die Flüssigkeit geworfen und erwärmt. Der gröfste Theil des entweichenden Gases ward benutzt, um die Luft des Röhrchens auszutreiben, und die letzten Theile in mit Quecksilber gefüllten calibrirten Röhren aufgefangen. Es ward dann das Volum des Gases abgelesen, concentrirte Kalilauge in das Rohr gebracht und die sogleich sich zeigende Volumvergröfserung durch Schütteln vermehrt. Nach einiger Zeit blieb das Volum constant und ward dann wieder abgelesen. Beide Lesungen wurden unter demselben Druck und bei derselben Temperatur vorgenommen. Der Rest zeigte sich als reines Wasserstoffgas. — Wir erhielten so die folgenden Zahlen :

	Volum des Gases vor der Zersetzung	Volum nach der Zersetzung	Verhältnifs beider
I.	4,8 CC.	18,5 CC.	3,86
II.	1,9	7,6	4,00
III.	2,8	11,1	3,96

Nun ist es klar, dafs bei der Zersetzung eines Siliciumwasserstoffs mit Kalihydrat neben Kieselsäure und dem in dem Gas enthaltenen Wasserstoff für jedes Atom Silicium des Gases 4 Atome Wasserstoff aus dem zersetzten Kalihydrat frei werden müssen, da dieses jedem Si 2 Atome Sauerstoff abgiebt. Aus den Resultaten der Analyse ist ersichtlich, dafs das Volum des entstandenen Wasserstoffs viermal so grofs war, als das des angewendeten Siliciumwasserstoffs. Daher mufs jedes Molecul des Gases 4 Atome Wasserstoff und 1 Atom Silicium enthalten, denn es bilden sich dann für jedes Molecul (= 2 Vol.) des Siliciumwasserstoffs 8 Atome (= 8 Vol.) Wasserstoff.

$$SiH_4 + 2\,KH\Theta + H_2\Theta = Si\Theta_3K_2 + H_8$$

Die Zusammensetzung des Siliciumwasserstoffs entspricht daher der Formel SiH_4.

Dieses Gas ist farblos und in reinem Zustand nicht selbstentzündlich unter gewöhnlichem Druck und Temperatur; doch reicht eine sehr geringe Temperaturerhöhung hin, eine

Entzündung zu bewirken. Nähert man den über Quecksilber aufsteigenden Blasen des Gases eine heifse Messerspitze, so verbrennt dasselbe augenblicklich, unter lebhaftem Knall, wenn es schon mit Luft gemengt war. Die so bewirkte Erwärmung des Quecksilbers reicht hin, die folgenden Blasen zu entzünden.

Folgender Versuch scheint dafür zu sprechen, dafs auch Druckerniedrigung die Entzündung des mit Luft gemengten Gases bewirkt. Wir fingen eine geringe Menge desselben in einem Quecksilbereudiometer auf und liefsen etwas Luft zutreten; dabei entzündete sich das Gas von selbst. Die Quecksilbersäule des Röhrchens betrug ungefähr 10 bis 15 CM. Man begreift so, dafs Buff und Wöhler, die Entdecker dieses Gases, dasselbe für selbstentzündlich hielten. Sie hatten es stets nur mit Wasserstoff gemengt und dadurch immer im verdünnten Zustand unter Händen.

Nachdem wir die Zusammensetzung des Siliciumwasserstoffs bestimmt hatten, frugen wir uns, wie eigentlich die Reaction verläuft, dem derselbe seine Entstehung verdankt. — Wie gesagt bildet er sich bei der Einwirkung von Natrium auf den eben beschriebenen Aether $SiH(C_2H_5O)_3$. Nach erfolgter Reaction und Austreibung des gebildeten Gases bleibt in der Röhre Natrium und eine Flüssigkeit zurück. Das Natrium ist vollständig metallisch und nur an wenigen Stellen desselben bemerkt man schwarze Punkte, offenbar von Spuren reducirten Siliciums herrührend. Die Flüssigkeit wurde destillirt und zeigte sich als reiner Kieselsäureäther; sie ging vollständig zwischen 165 und 169° über.

Auf diese Producte der Reaction gestützt mufsten wir uns die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gehend denken:

$$4\,[SiH(C_2H_5O)_3] = SiH_4 + 3\,[Si(C_2H_5O)_4]$$

Um ihre Richtigkeit zu prüfen, machten wir einen quan-

titativen Versuch. Es wurde die angewendete Menge des Aethers und des Natriums gewogen; nach beendigter Reaction wurden die Gewichte des zurückgebliebenen Natriums und des gebildeten Kieselsäureäthers abermals bestimmt.

Es war das Gewicht des Na vor der Reaction 0,22 Grm.
„ „ „ „ „ „ nach „ „ 0,22 „
Abnahme 0,00 „

Es war das Gewicht von $SiH(C_2H_5O)_3$ vor der Reaction 0,730 Grm.
„ „ „ „ „ $Si(C_2H_5O)_4$ nach „ „ 0,695 „
Abnahme 0,035 „

Theoret. entsprechen 0,73 Grm. $SiH(C_2H_5O)_3$ 0,694 Grm. $Si(C_2H_5O)_4$.

Wie ersichtlich war das Gewicht des Natriums dasselbe geblieben, und die Menge des gebildeten Kieselsäureäthers entspricht genau der aus obiger Gleichung sich berechnenden. Diese ist daher richtig, aber eine Erklärung des Vorgangs enthält sie nicht, da sie die Rolle des Natriums, dessen Gegenwart wesentlich ist, vollständig unberücksichtigt läfst. Zur Entscheidung der hier noch offen gebliebenen Frage haben wir versucht, statt Natrium Platinmohr anzuwenden, da wir dachten, wir hätten es vielleicht mit einer Reaction zu thun, die durch die Anwesenheit eines festen Körpers und durch die Verdichtung der Molecule an der Oberfläche desselben hervorgebracht würde. Allein wir erhielten ein negatives Resultat : Es entstand keine Reaction, der Aether liefs sich unzersetzt abdestilliren.

Eine bestimmte Ansicht bezüglich dieses Vorgangs vermögen wir daher nicht zu geben.

Fafst man die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate zusammen, so wird ersichtlich, dafs es uns gelungen ist, eine Reihe von Verbindungen des Siliciums zu erhalten, die ihrer Zusammensetzung nach und in ihren gegenseitigen Beziehungen vollständig entsprechen einer Anzahl Kohlenstoff-

verbindungen. Wir wollen, um diefs hervortreten zu lassen, die analogen Körper einander gegenüber stellen :

$SiCl_3H$	CCl_3H Chloroform.
$\left.\begin{matrix}SiOH\\SiOH\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}\right\}O$ Anhydrid der Ameisensäure (unbekannt).
$\left.\begin{matrix}SiH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}CH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$ dreibasischer Ameisensäureäther von Kay.
SiH_4	CH_4 Methylwasserstoff.

Gestützt auf diese Analogie schlagen wir folgende Nomenclatur der neuen Körper vor : $SiCl_3H$ *Siliciumchloroform*, $(SiOH)_2O$ *Anhydrid der Siliciumameisensäure*, $SiH(C_2H_5O)_3$ *dreibasischer Siliciumameisensäureäther.*

Noch ein Wort : Viele sind der Ansicht, dafs für die anorganische Chemie die neuen Theorien und Betrachtungsweisen unnütz und verwirrend sind. Wir glauben durch die Resultate dieser Arbeit gezeigt zu haben, dafs auch die sogenannten anorganischen Elemente fähig sind, Verbindungen einzugehen, die denen des Kohlenstoffs analog constituirt sind — gewissermafsen demselben Typus angehören. Wir hoffen, auf dem betretenen Weg fortfahrend, die Chemie des Siliciums beträchtlich erweitern zu können. Die Zukunft wird lehren, ob unsere Ansichten richtig, unsere Versuche erfolgreich sind.

Paris, im März 1867.

Berichtigungen zum CXLII. Bande der Annalen.

Seite 56, Zeile 15 v. u. *lies* : Kobaltipentaminchlorid, *statt* : Kobaltipentamin.

Seite 58, Zeile 4 v. u. *lies* : Tetramin, *statt* : Pentamin.

Seite 58, Zeile 6 v. u. *lies* : $\left.\begin{matrix}Co_2A_4\\Co_2A_4\end{matrix}\right\}O_3$, *statt* : $\left.\begin{matrix}Co_2A_5\\Co_2A_5\end{matrix}\right\}O_3$.

Seite 233, Zeile 12 v. u. *lies* Grm. *statt* Gran.

Ausgegeben den 26. Juni 1867.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIII. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheer-Kreosot;

von *E. von Gorup-Besanez.*

Erste Abhandlung.

Auf Reichenbach's Entdeckung des Buchenholztheer-Kreosots (1832)*), folgte sehr bald (1834) die der Carbolsäure aus dem Steinkohlentheer durch F. F. Runge**), uud einige Jahre darauf (1841) jene des mit Carbolsäure identischen Phenylhydrats durch Laurent***). Eine mittelbare Folge dieser Entdeckungen war eine Confusion über das Verhältnifs dieser beiden Körper zu einander, welche an Hartnäckigkeit in der Wissenschaft ihres Gleichen sucht, und wie wir sehen werden, auch heute noch nicht völlig gehoben ist. So unverständlich diefs dem der Sache ferner Stehenden erscheinen mag, so wenig wird sich der mit der Geschichte der in Frage stehenden Körper Vertraute darüber

*) Reichenbach: N. Jahrb. d. Chem. u. Phys. LXVI, 301 u. 345.

**) F. F. Runge: Poggendorff's Annalen XXXI, 69.

***) Laurent: Ann. de chim. et de phys. Oct. 1841, p. 195; Journ. f. pr. Chem. XXV, 401.

verwundern. Die Confusion stand schon an der Wiege der Neugeborenen.

Runge beschrieb seine Carbolsäure und ihre Darstellung in einer vorläufigen Mittheilung, ohne auf das kurz vorher von Reichenbach entdeckte Kreosot mehr Bezug zu nehmen, als dafs er die Aehnlichkeit beider Körper zugab, während er zugleich einige ihrer differentiellen Charactere hervorhebend, seine Carbolsäure als einen eigenthümlichen Körper betrachtete. Was war natürlicher, wie dafs Reichenbach in Runge's Carbolsäure sein Kreosot wiedererkannte und bemüht war, die Identität beider zu beweisen *), wobei er darauf hinwies, dafs er selbst schon an mehreren Stellen seiner erstcitirten Abhandlung angegeben habe, dafs Kreosot im Thiertheer, *Steinkohlentheer*, selbst Bernsteintheer beiläufig so reichlich vorhanden sei, als im Holztheer. In einer dadurch veranlafsten Erwiederung gab aber Runge **) auf Grund eines vergleichenden Studiums seiner Carbolsäure und des aus Buchenholztheer dargestellten Reichenbach'schen Kreosots sich durchaus nicht gefangen, sondern behauptete nach wie vor die Eigenthümlichkeit seiner Carbolsäure und beschrieb die differentiellen Charactere beider Körper so genau und so richtig, als es bei dem damaligen Stande der Sache nur möglich war. — In seiner schönen Abhandlung über das Phenylhydrat und seine Derivate hob Laurent die grofse Aehnlichkeit seines Phenylhydrats, einerseits mit Runge's Carbolsäure, und andererseits mit Reichenbach's Kreosot hervor und gab mit grofser Präcision an, in welchen Reactionen und Beziehungen sein Phenylhydrat mit den beiden letztgenannten Körpern übereinstimmt und in welchen es

*) Reichenbach: Poggendorff's Annalen XXXI, 497.
**) Runge: ebenda XXXII, 308, 328.

davon abweicht. Auf Grund seiner Versuche spricht er sich wörtlich folgendermafsen aus: „der .... Körper, den „ich Phenylhydrat nenne, besitzt Eigenschaften, welche die „gröfste Aehnlichkeit mit denen des Kreosots und der Car„bolsäure von Runge haben. *Es ist selbst wahrscheinlich, „dafs die Carbolsäure nichts anderes ist, als unreines Phe„nylhydrat.*" Von der Meinung, als halte Laurent Kreosot und Phenylhydrat für identisch, ist in seiner Abhandlung überall nicht die Rede und konnte der Natur der Sache nach nicht wohl die Rede sein, da er selbst die Unfähigkeit des Kreosots zu krystallisiren, die Verschiedenheit der Zusammensetzung, des Siedepunktes, des specifischen Gewichtes und des von dem der Carbolsäure so sehr abweichende Verhalten des Kreosots gegen Brom, Chlor, Salpetersäure und gegen Eisenchlorid constatirt. Diefs hinderte aber durchaus nicht, dafs L. Gmelin in seinem berühmten Handbuche sich auf Laurent's Untersuchungen bezog, um *daraus* seine vorgefafste Meinung zu beweisen, dafs Kreosot, Carbolsäure und Phenylhydrat drei an sich identische Stoffe seien, die sich nur durch ihre verschiedene Reinheit von einander unterscheiden.

Diese vorgefafste Meinung wurde aber bald allgemein unter den Chemikern und mufste es werden, da nicht nur Reichenbach selbst, der Entdecker des Kreosots, dasselbe für identisch mit Runge's Carbolsäure erklärte und es aus Steinkohlentheer erhalten zu haben versicherte, sondern nicht lange nach Veröffentlichung der Laurent'schen Untersuchungen die Carbolsäure unter dem Namen Kreosot in grofser Menge in den Handel gebracht wurde. Die wenigen Chemiker, die ächtes Kreosot unter die Hände bekamen, konnten sich freilich leicht von der Eigenthümlichkeit dieses Körpers überzeugen, allein diefs konnte bei der damaligen Sachlage eine Umstimmung der allgemeinen Ansicht

nicht bewirken; denn wenn um die Mitte der vierziger Jahre ein Chemiker von einer deutschen Firma Kreosot bezog, so hatte er in Wirklichkeit nichts weiter wie Carbolsäure unter den Händen *).

Um diese Zeit veranlafste mich der sel. Hofrath Buchner, welcher von Frankfurt a. M. eine Sendung „krystallisirtes Kreosot" erhalten hatte, dasselbe, natürlich Carbolsäure, mit einer Probe ächten, aus Blansko stammenden Kreosots zu vergleichen, welches, wenn mich mein Gedächtnifs nicht trügt, Hofrath Buchner von Reichenbach selbst erhalten hatte. Die Versuche, welche ich anstellte, setzten für mich die fundamentale Verschiedenheit beider Körper aufser Zweifel, allein zu einer eingehenderen Untersuchung reichte das Material nicht aus und so behielt ich mir eine genauere Verfolgung der Sache auf eine günstigere Gelegenheit vor. Eine solche bot sich mir aber wenige Jahre darauf, nachdem ich meinen Wohnort gewechselt hatte, dar, als einer meiner Kollegen sich erbot, mir ächtes Reichenbach'sches Kreosot aus *Blansko*, wo Reichenbach selbes als Director der dortigen gräfl. Salm'schen Werke entdeckt hatte und wo es auch später genau nach seiner Methode bereitet wurde, durch Batka's Vermittelung zu besorgen. Im Jahre 1841 machte ich in diesen Annalen **) eine vorläufige Mittheilung über einige mit diesem Material angestellte Versuche. Ich gab an, dafs das ächte Kreosot bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Pikrinsäure und bei der Behandlung mit Chlor keine Chlorophenissäure liefere, welche beiden Producte man aus Carbolsäure mit grofser Leichtigkeit erhält, und berichtete, dafs man aus Buchenholztheer-Kreosot bei der Behandlung mit chlorsaurem

*) Vgl. Mohr: Comment z. preufs. Pharmacop., 3. Aufl. 1863, 415.
**) Diese Annalen LXXVIII, 231.

Kali und Salzsäure kein Chloranil, sondern ein diesem Körper allerdings ähnliches, aber *Wasserstoff enthaltendes* gechlortes Product gewinne.

Diese Mittheilung fand, wie es vorauszusehen war, keine Beachtung; L. Gmelin erwähnte derselben in seinem Handbuche *), aber nur, um sie mit der Bemerkung zu begleiten: um die Eigenthümlichkeiten des Kreosots zu beweisen, hätte ich selbst bereitetes und nicht aus einer Materialhandlung bezogenes Kreosot untersuchen sollen. Zwei Jahre darauf (1853) veröffentlichte ich in diesen Annalen **) eine gröfsere Abhandlung über das Kreosot und einige seiner Zersetzungsproducte. Sie enthielt die Resultate einer eingehenden Untersuchung des Blansko'schen Buchenholztheer-Kreosots, welche die von Ettling ***) für das Reichenbach'sche Kreosot gefundene Elementarzusammensetzung, sowie die über seine Eigenschaften von Runge, Reichenbach, Laurent u. A. gemachten Angaben bestätigte und zur Entdeckung einer Reihe schöner, vom Chloranil verschiedener chlorhaltiger Derivate: der *gechlorten Xylone*, führte, deren grofse Aehnlichkeit mit den von Städeler †) dargestellten *gechlorten Chinonen* nachgewiesen wurde. Dagegen gelang es mir nicht, die Constitution des Kreosots näher zu ermitteln, und gab ich, die, wie wir bald sehen werden, in der That bestehende Homologie der gechlorten Xylone mit den gechlorten Chinonen nicht erkennend, den ersteren Formeln, die vor einem genaueren Studium dieser Körper nicht Stand hielten. Zur Zeit jener Untersuchung gebot ich über ein geringes

*) Handbuch der Chemie, 4. Auflage, V, 625.

**) Diese Annalen LXXXVI, 223.

***) Diese Annalen VI, 202; das von Ettling analysirte Kreosot war von Reichenbach selbst an J. v. Liebig gesandt.

†) Diese Annalen LXIX, 300.

Mafs von Erfahrung, meine Hülfsmittel waren kümmerlich und die äufseren Umstände so ungünstig wie möglich. Unzweifelhaft aber lieferten meine Versuche einen vollgültigen Beweis für die Grundverschiedenheit des Buchenholztheer-Kreosots und der Carbolsäure, und bin ich mir bewufst, der erste gewesen zu sein, der diesen Beweis lieferte und der herrschenden Meinung entgegentrat. Wenn ich diefs an dieser Stelle ausdrücklich hervorhebe, so geschieht es, um mir ein wohlerworbenes Recht gegenüber von Nichtberücksichtigung meines Antheils an der Kreosotfrage*) zu wahren. — Gleichzeitig im selben Bande dieser Annalen veröffentlichte C. Völckel**) eine Abhandlung über die Producte der Destillation des Holzes. Dieselbe, sich auf alle Destillationsproducte des Holzes erstreckend, enthält auch Versuche über das Kreosot, welches Völckel aus einer Holzessigfabrik seines Wohnortes (Solothurn) erhalten hatte, wo dasselbe aus dem gelben schweren Theeröle nach dem Verfahren von Reichenbach gewonnen wurde. Völckel reinigte das Rohproduct durch wiederholte Behandlung mit Kalilauge in der Wärme, Abscheidung aus der Kalilösung durch Schwefelsäure und wiederholte Rectification. So dargestellt war es vollkommen farblos, an der Luft unveränderlich und verhielt sich im Allgemeinen wie das Reichenbach'sche. Allein obgleich bei derselben Temperatur wie dieses siedend (202° bis 208°) zeigte es ein bedeutenderes specifisches Gewicht (1,076 bei 15,5° C. gegen 1,03 bis 1,04), löste sich in gewöhnlicher Essigsäure klar auf***), während das von mir untersuchte aus Blansko stammende nur zum Theil löslich in verdünnter Essigsäure war, und gab endlich bei der Elementaranalyse Zahlen, die sich von den

*) Limpricht: Lehrb. d. org. Chemie 1862, 1079.
**) Diese Annalen LXXXVI, 66, 93.
***) Völckel, diese Annalen LXXXVII, 306.

von Ettling und mir erhaltenen nicht unwesentlich entfernten. Völckel fand nämlich nahezu 3 pC. Kohlenstoff und 1 pC. Wasserstoff weniger, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, die das Mittel aus 8 von mir und 3 von Völckel ausgeführten Analysen enthält:

	Mittel aus 8 Analysen	Mittel aus 3 Analysen
Kohlenstoff	75,21	72,45
Wasserstoff	7,90	7,10
Sauerstoff	16,89	20,45.

Ueber die Zersetzungsproducte seines Kreosots machte Völckel keine Mittheilungen, auch sprach er sich über das Verhältnifs desselben zur Carbolsäure nicht aus, doch ergiebt sich aus seiner ganzen Abhandlung, dafs er eine Identität beider Körper gar nicht in den Kreis ernstlicher Betrachtung ziehen mochte. Dafs übrigens das Völckelsche Kreosot von dem von mir untersuchten aus Blansko stammenden verschieden war, schien unzweifelhaft, und diese jedem Chemiker leicht ersichtliche Thatsache war natürlich durchaus nicht darnach angethan, eine Klärung der Ansichten der Chemiker über die Kreosotfrage hervorzubringen. Vergleicht man jedoch die bis dahin mit dem Kreosot angestellten Analysen, wie sie Gerhardt in seinem Traité *) zusammengestellt hat, so findet man, dafs die von Völckel erhaltenen Zahlen kein Novum sind, denn Deville, welcher angeblich von Reichenbach selbst bereitetes und ein von Pelletier fabricirtes analysirte, kam zu ganz ähnlichen Zahlen; er erhielt nämlich Kohlenstoff 72,3 bis 72,9 und Wasserstoff 7,6 bis 8,1. Wir wollen jetzt schon constatiren, dafs alle vorhandenen Analysen des ächten Kreosots in zwei Kategorieen zerfallen: in solche, die denen

*) Ch. Gerhardt: Traité de chimie org. T. III, p. 20.

Ettling's ähnliche, und in solche, die mit jenen Deville's und Völckel's mehr oder weniger übereinstimmende Zahlen gaben.

In den Resultaten Völckel's mufste an und für sich schon für mich eine Aufforderung liegen, den Gegenstand wieder aufzunehmen; eine auf meine Untersuchung Bezug nehmende spätere Mittheilung Völckel's *) machte aber die Wiederaufnahme unabweisbar. In dieser Mittheilung nämlich sprach Völckel die Ansicht aus, meine von den seinigen abweichenden Resultate bezüglich des specifischen Gewichts, der Löslichkeit in Essigsäure und der Elementarzusammensetzung hätten ihren Grund darin, dafs das von mir untersuchte Kreosot noch mit Zersetzungsproducten desselben gemengt gewesen sei, welche nur durchand auernde Behandlung mit Kali nach seinem früher beschriebenen Verfahren davon getrennt werden könnten. Diese Ansicht forderte eine Prüfung, die ich, sobald ich wieder im Besitze von Material war, anzustellen nicht säumte. Das Resultat meiner neuen Versuche **) war aber derselben nicht günstig. Auch durch viele Tage lang fortgesetzte Behandlung meines Kreosots mit Kalilauge, wobei Erscheinungen stattfanden, die von denen von Völckel beobachteten sehr abwichen, gelang es mir nicht, ein mit dem Völckel'schen gleich zusammengesetztes Product zu erhalten. Nachdem *ein Civilpfund* Kreosot durch diese Behandlung *auf wenige Gramme* zusammengeschwunden war, gab es noch 73,43 bis 73,72 pC. Kohlenstoff und 7,72 bis 7,71 pC. Wasserstoff, es hatte nach dreiundsiebzigstündigem Kochen mit Kalilauge der Kohlenstoffgehalt nur um $1^1/_2$ pC., der Wasserstoffgehalt gar nur um 0,2 pC. abgenommen. Der Geruch des so gereinigten Kreosots

*) Völckel, diese Annalen LXXXVII, 309.
**) Diese Annalen XCVI, 39 ff.

erinnerte an den des Guajacols, und im Verlauf meiner Betrachtung über die Wirkung der siedenden Kalilauge sprach ich schon damals die Vermuthung aus: „*dafs man auf diesem Wege vielleicht dazu kommen würde, aus dem Kreosot einen Körper zu erhalten, dessen grofse Uebereinstimmung mit dem Kreosot die Chemiker frappirte, das Guajacol*“ *).

Im selben Jahre (1855) wurden durch eine Mittheilung Williamson's **) die Resultate von Versuchen bekannt, welche Fairlie zur Aufklärung der Frage angestellt hatte, ob das *Steinkohlentheer-Kreosot* wirklich immer im Wesentlichen Carbolsäure sei. Diese Versuche führten zur Entdeckung des bei 203° siedenden, dem Phenylhydrat homologen *Cresylhydrats*: C_7H_8O, ein Befund, welcher auch insofern von Interesse war, als er lehrt, dafs bei der trockenen Destillation der Steinkohlen neben den zahlreichen homologen Kohlenwasserstoffen und stickstoffhaltigen Basen auch homologe sauerstoffhaltige Producte gebildet werden. In dem Umstande, dafs das Cresylhydrat bei derselben Temperatur siedet wie das Buchenholztheer-Kreosot, konnte ein neuer Keim der Verwirrung gesehen werden. Eine unmittelbare Wirkung auf die eigentliche Kreosotfrage konnte die Fairlie'sche Untersuchung der Natur der Sache nach nicht haben.

Einen neuen Abschnitt in der Geschichte des Kreosots und einen Wendepunkt derselben bezeichnen die schönen Untersuchungen von Hlasiwetz „über Buchenholztheer-Kreosot und die Destillationsproducte des Guajakharzes (1858)“ ***). Sie lieferten den Schlüssel zur Enträthselung

*) a. a. O. 46 und 64.

**) Proceedings of the London R. Soc. VII, p. 143; Chem. Gaz. 1854, p. 376; Chem. Soc. Quart. Journ. VII, 232; diese Annalen XCII, 319.

***) Diese Annalen CVI, 339.

der Constitution des Kreosots, der, wie die nachfolgenden Seiten lehren werden, auch bei späteren Untersuchungen seine Dienste nicht versagte und zur Lichtung des Chaos in sehr verschiedenen Richtungen beitrug. Sie enthalten endlich allgemeine Betrachtungen, die durch die späteren Untersuchungen sich zum gröfsten Theil als stichhaltig erwiesen.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der *Phloretinsäure**) auf eine krystallisirte Verbindung des ächten Buchenholztheer-Kreosots mit Kalium aufmerksam geworden, über welche schon Reichenbach Angaben gemacht hatte, deren Darstellung mir aber nicht gelungen war, unterwarf Hlasiwetz das aus Blansko bezogene und mit dem von mir untersuchten identische Buchenholztheer-Kreosot, welches bei der Elementaranalyse den von Ettling und mir erhaltenen sehr ähnliche Zahlen gab, nach obiger Richtung einer gründlichen Untersuchung, aus welcher sich zunächst ergab, dafs das Kreosot bei passender Behandlung (nach einem sinnreichen, von Hlasiwetz aufgefundenene Verfahren) zwei Kaliumverbindungen, schön krystallisirt und ohne grofse Schwierigkeit rein zu erhalten, liefert, von welchen die eine gewissermafsen einem *sauern*, und die andere einem *neutralen* Salze des Körpers $C_8H_{10}O_2$ entspricht und für welche er aus den Analysen die Formeln $\left.\begin{matrix}C_8H_9KO_2\\C_8H_{10}O_2\end{matrix}\right\} + 2$ aq. und $C_8H_9KO_2 + 4$ aq. berechnete. Durch Zersetzung dieser Verbindungen mit verdünnter Schwefelsäure erhielt er ein milde aromatisch riechendes, bei 219° C. siedendes, farbloses, brennend schmeckendes Oel (Kreosol), welches sich im Uebrigen dem Kreosot selbst sehr ähnlich verhielt, ein specifisches Gewicht = 1,0894 zeigte und bei zahlreichen Analysen sehr

*) Diese Annalen CII, 172.

gut mit der Formel $C_8H_{10}O_2$ stimmende Zahlen gab. Diese Formel wurde fernerhin durch die Bestimmung der Dampfdichte, sowie durch die Darstellung der Baryt-, Ammoniak-, Blei- und der Aethylverbindung, sowie eines Chlor- und Bromsubstitutionsproductes verificirt. Damit war der Beweis geliefert, dafs in dem Blansko'schen Kreosot eine deutlich characterisirte chemische Verbindung von der Formel $C_8H_{10}O_2$ enthalten sei. Hlasiwetz zeigte ferner, dafs das rohe *Guajacol* von Sobrero und Völckel*) ein Gemenge von *Kreosol* $C_8H_{10}O_2$ und dem nächst niedrigeren Homologen: dem *Guajacol* Deville's und Pelletier's $C_7H_8O_2$**) sei, welche beide Gemengtheile sich durch fractionirte Destillation trennen lassen, und deren Calciumverbindungen ebenfalls dargestellt und analysirt wurden. Es war somit constatirt, dafs unter den Producten der trockenen Destillation des Guajakharzes der Hauptbestandtheil des Buchenholztheer-Kreosots sich wieder findet, neben ihm aber ein bisher im Kreosot noch nicht nachgewiesener Körper, der nächst niedrigere Homologe. Diefs machte es wahrscheinlich, dafs auch bei der trockenen Destillation des Holzes und ähnlich constituirter organischer Materien homologe sauerstoffhaltige Producte gebildet werden. Hlasiwetz wies namentlich darauf hin, dafs das bei trockenen Destillationen und auch bei jener des Holzes nicht selten auftretende *Furfurol* in die homologe Reihe gehören könnte, ohne sich übrigens näher über diesen Gegenstand zu verbreiten. — Das folgende Jahr (1859) brachte eine Untersuchung von Duclos über den *Cresylalkohol****); zur Gewinnung gröfserer Mengen desselben verwendete er

---

*) Sobrero: diese Annalen XLVIII, 19; Völckel ebenda LXXXIX, 345.

**) Pelletier und Deville: Journ. f. prakt. Chemie XXXIII, 316; diese Annalen LII, 402.

***) Diese Annalen CIX, 135.

käufliches Steinkohlentheer-Kreosot; er will aber denselben auch im Holztheer der Giefsener Holzgasfabrik nachgewiesen haben, welche lediglich Holz, und zwar vorzugsweise Fichtenholz zur Gasbereitung verarbeitet; ja, was noch bemerkenswerther ist, er erhielt daraus einen bei 187° siedenden Körper, welcher nichts weiter war wie Phenylhydrat, und einen bei 203° siedenden: Fairlie's Cresylhydrat.

Eine Deutung dieses Befundes vermögen wir nicht zu geben; er steht aber so sehr in Widerspruch mit allen bisherigen Erfahrungen, dafs der Wunsch einer Controluntersuchung gerechtfertigt erscheinen dürfte; man müfste denn annehmen, das Blansko'sche, das damit identische aus *Stokholm-tar* gewonnene englische und das unten zu beschreibende rheinische Buchenholztheer-Kreosot stammten nicht von Holztheer, oder Fichtenholztheer gebe mit dem Steinkohlentheer identische, Buchenholztheer aber davon wesentlich verschiedene Producte. Beide Voraussetzungen ermangeln aller inneren Wahrscheinlichkeit.

Nachdem schon Gerhardt in seinem *Traité* *) bei Besprechung der von mir aus dem Kreosot durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen chlorhaltigen Derivate die von mir für diese Producte adoptirten Formeln: $C_{13}H_6Cl_6O_3$ (*Hexachlorxylon*) und $C_{13}H_7Cl_5O_3$ (*Pentachlorxylon*) in die Formeln $C_8H_4Cl_4O_2$ und $C_8H_5Cl_3O_2$ umgeändert hatte, indem er darauf hinwies, dafs dadurch diese Körper zu Homologen der gechlorten Chinone würden, mit denen sie in ihren Characteren und Untersuchungen so grofse Uebereinstimmung zeigten, und nachdem Hlasiwetz als Hauptbestandtheil des Blansko'schen Kreosots die Verbindung $C_8H_{10}O_2$ nachgewiesen hatte, wodurch die von Gerhardt für die gechlorten Xylone angenommenen Formeln noch grö-

*) Traité de chimie org. T. III, p. 28.

fsere Wahrscheinlichkeit gewannen, da sie sich aus der Verbindung $C_8H_{10}O_2$ ohne Schwierigkeit ableiten lassen: war es an mir wieder auf dem Plan zu erscheinen und meine gechlorten Xylone einer wiederholten genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Leider aber blieben meine Bemühungen, mir wieder ächtes Blansko'sches Kreosot zu verschaffen, erfolglos; die Quelle war versiegt, wovon sich einer mündlichen Mittheilung zu Folge auch Hlasiwetz überzeugen mufste. Von verschiedenen deutschen Firmen als Buchenholztheer-Kreosot geliefertes erwies sich als Phenylhydrat, und so mufste ich leider auf mein Vorhaben vorläufig Verzicht leisten.

Das Jahr 1864 brachte zur Geschichte des Kreosots einen wichtigen Beitrag in einer vorläufigen Mittheilung von Hugo Müller über die Bestandtheile des Holztheerkreosots *), worin der genannte Chemiker die Angaben von Hlasiwetz bestätigte und als Hauptbestandtheil des von ihm untersuchten Kreosots das bei 219° C. siedende *Kreosol* $C_8H_{10}O_2$ nachwies. Durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf diesen Körper bei Gegenwart von Wasser und durch Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure erhielt er neben *Jodmethyl* einen destillirbaren syrupartigen Körper von der Formel $C_7H_8O_2$, der mit Ausnahme der Krystallisirbarkeit alle Eigenschaften des *Brenzcatechins* zeigte und dessen Bildung wahrscheinlich nach der Formelgleichung: $C_8H_{10}O_2 + HJ = CH_3J + C_7H_8O_2$ erfolgt. Einer schriftlichen Mittheilung des genannten Chemikers entnehme ich, dafs derselbe zu seinen Versuchen, über welche eine ausführliche Mittheilung bevorsteht, ausschliefslich *englisches* Kreosot benutzte, welches in einer Londoner Fabrik aus sogenannten *Stokholm-tar* fabricirt wird. H. Müller hält dieses Product für vollkommen identisch mit dem aus Blansko stammenden mährischen Buchenholztheer-Kreosot.

*) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 103; Chem. News X, 269.

Werfen wir nun einen Rückblick auf das bisher in der Kreosotfrage Geleistete, so haben wir auf einer Seite die Untersuchungen von Völckel, mir, Hlasiwetz und H. Müller, welche, obgleich sie sich auf drei aus verschiedenen Quellen stammende Producte (Solothurn, Blansko, London) beziehen, doch alle darin übereinstimmen, dafs diese Producte mit dem Steinkohlentheer-Kreosot chemisch nichts gemein haben. Da die Versuche von Williamson und Fairlie sich aber nur auf dieses letztere bezogen und das Verhältnifs desselben zum Holztheerkreosot gar nicht berühren, so bleiben auf der andern Seite nur die Angaben Reichenbach's über das Vorkommen seines Kreosots im Steinkohlentheer und die Versuche von Duclos übrig. Laurent kommt hier gar nicht in Frage, denn aus seiner citirten Abhandlung geht klar hervor, dafs er die Verschiedenheit seines Phenylhydrats vom Reichenbach'schen Kreosot richtig erkannte und eben so richtig das Verhalten des Phenylhydrats zu Runge's Carbolsäure auffafste.

Was aber die Angaben Reichenbach's anbelangt, so wird ihr Werth durch den Umstand sehr geschmälert, dafs Reichenbach aus dem Steinkohlentheer einen Körper von allen Eigenschaften seines Kreosots erhalten zu haben angab, was weder Runge noch später irgend einem andern Chemiker gelang; auch hat Reichenbach keinen weiteren Versuch gemacht, seine Angaben sicher zu begründen. Es sind demnach nur die Versuche von Duclos, welche einer allgemeinen Verständigung im Wege stehen. Sie fordern dringend zu einer Wiederholung derselben und zur experimentellen Erledigung der Frage auf, ob es wirklich Holzarten giebt, die bei der trockenen Destillation Phenylverbindungen geben, welche diese Holzarten sind und welche dabei keine Phenylverbindungen liefern. Weder

mir noch Hlasiwetz noch H. Müller ist es gelungen, solche in den von uns untersuchten Producten nachzuweisen.

Dem sei, wie ihm wolle, *die* Frage, ob es ein von Phenylsäure wesentlich verschiedenes Kreosot gebe, durfte man wohl für erledigt halten. Sie kam aber noch immer nicht zur Ruhe. Dafs man sie selbst in einem Laboratorium von der Bedeutung des Erdmann'schen nicht für entschieden hielt, sollte eine dort vor Kurzem (1865) zum Zwecke einer Dissertation ausgeführte Untersuchung von Dr. A. E. Hofmann*) lehren, indem er durch den weder neuen noch schwierigen Nachweis, dafs man aus verschiedenen als Buchenholztheer-Kreosot verkauften Handelsproducten (Gehe, Trommsdorff, Lampe, Klaus) Phenylhydrat, Pikrinsäure und Chloranil erhielt, über die Arbeiten von Hlasiwetz und H. Müller in Unkenntnifs, sich berechtigt glaubte, die Existenz eines selbstständigen Kreosots und der gechlorten Xylone in Abrede zu stellen und an meiner Untersuchung eine wohlfeile Kritik zu üben. Andere Fragen, welche sich an die Veröffentlichung dieser Arbeit knüpfen liefsen, will ich im Hinblick auf meine in derselben Zeitschrift, welche jene Arbeit brachte, bereits gegebene Erwiederung**) hier unerörtert lassen. Diese Episode hatte überhaupt eben so unerwartete als für mich und die Sache erfreuliche Folgen: zunächst die, dafs Geh. Hofr. Fresenius in Wiesbaden so freundlich war, mich davon in Kenntnifs zu setzen, dafs der „Verein für chemische Industrie in Mainz" seit mehreren Jahren Buchenholztheer-Kreosot fabricire und in den Handel bringe. Sein gleichzeitiges collegiales Anerbieten, mich zu einer etwaigen Untersuchung mit hinreichendem Material zu versehen, nahm ich um so lieber an, als in der Voraus-

*) Journal f. pract. Chemie XCVI, 225.
**) Ebendaselbst XCVII, 225.

setzung, das fragliche Kreosot werde mit dem von Hlasiwetz und mir früher untersuchten identisch sein, ich hoffen durfte, die Frage der richtigen Formeln für die gechlorten Xylone zu erledigen.

Ich halte es für meine Pflicht, Herrn Geh. Hofrath Fresenius für sein Anerbieten, welchem er in der freigebigsten Weise nachgekommen ist, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Eine andere Folge der Hofmann'schen Publication war, dafs mir Herr Hugo Müller über die Fortsetzung seiner Untersuchungen über das englische Kreosot Mittheilung machte und gestützt auf die Uebereinstimmung seiner Befunde mit den von Hlasiwetz und von mir erhaltenen seine Ueberzeugung von der Identität seines Productes mit dem von mir untersuchten aussprach. Hiermit schliefse ich diese historischen Vorbemerkungen, die mir zur Klarstellung des gegenwärtigen Standes der Kreosotfrage unumgänglich erschienen.

Das rheinische Buchenholztheer-Kreosot.

Dasselbe wird nach der gütigen Mittheilung vom Geh. Hofrath Fresenius aus Holztheer und zwar vorzugsweise aus Buchenholztheer fabricirt und von dem Verein für chemische Industrie in Mainz (entstanden aus der Vereinigung der Firmen Dietze u. Co. in Mainz., Lorch und Brücken, Pistor u. Co. in Laufach und Fredehoff im Schwarzwalde) in den Handel gebracht.

Es stelle eine ölige, das Licht stark brechende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, deren Geruch von dem des Blansko'schen Kreosots, von dem mir noch eine kleine Probe zur Disposition stand, kaum zu unterscheiden, aber von jenem des Phenylhydrats nicht minder verschieden ist. Bei längerem Stehen am Lichte färbt es sich allmälig röth-

lich, während das Blansko'sche mit der Zeit eine ins Bräunliche ziehende Farbe annimmt.

Eisenchlorid erzeugte nur eine schmutzig-braune Färbung. Essigsäure von 1,045 spec. Gewicht löste es nur zum Theile; in verdünnter Kalilauge löste es sich klar auf. Das spec. Gewicht wurde bei 17,5° C. = 1,0831 gefunden.

Bei der Destillation aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer verhielt es sich wie folgt:

Bei 90° C. zeigte sich ein Beschlag des Retortenhalses; das Thermometer stieg rasch auf 106° C., wo sich die ersten Dampfblasen bildeten, und bei fortwährendem Steigen des Thermometers auf 130° C. destillirte langsam eine sehr geringe Menge einer milchig getrübten Flüssigkeit. Bei 160° C. wurde das Blasenwerfen stärker, aber auch nun betrug das Destillat nur wenige Tropfen; dann stieg unter geringer gelblicher Färbung des Retorteninhalts das Thermometer sehr rasch auf 199° C. und auch ging stetig eine Flüssigkeit in klaren öligen Streifen über. Das Quecksilber hielt sich nun einige Zeit zwischen 199 und 203° C., stieg dann langsam auf 208° und dann auf 216° C., bei welcher Temperatur die Destillation beendigt war. In der Retorte befand sich ein geringer dicklicher dunkelgefärbter Rückstand, der beim Erkalten fest wurde.

Von 350 Grm. Kreosot waren:

bis 199° übergegangen	15,5	Grm.
von 199 bis 208°	222	„
von 208 bis 216°	87	„
Rückstand	25,5	„
	350	Grm.

Es gingen demnach nahezu $^2/_3$ des Rohproductes zwischen 199 und 208° C. über. Diese Partie, dreimal für sich rectificirt, zeigte ebenfalls keinen ganz constanten Siedepunkt; das Sieden begann bei 199° C. und zu Ende der Destillation

war die Temperatur auf 208° gestiegen. Der nun noch vorhandene Rest destillirte dann mit gelblicher Farbe unter Steigen des Thermometers auf 216 bis 217°. Die von 208 bis 216° übergegangene Partie der ersten Destillation für sich rectificirt, destillirte nun ebenfalls zum gröfsten Theile zwischen 203 und 208°; bei 215 bis 216° war Alles übergegangen. Dieses Verhalten zeigte klar, einerseits, dafs das Product noch etwas Wasser enthielt, und andererseits, dafs es bei der Destillation aus lufthaltigen Gefäfsen eine partielle Zersetzung erleidet. Bei jeder Destillation bleibt ein dunkel gefärbter Rückstand und sind die letztübergehenden Tropfen gelblich gefärbt. Aber auch die zweitübergehenden Rectificate, anfänglich farblos, färben sich am Lichte allmälig. Wenn man aber dieselben mit übermangansaurem Kali behandelt, so halten sie sich, wie ich gefunden habe, Monate lang völlig farblos.

Das viermal rectificirte, von 199 bis 208° übergehende Kreosot wurde der Elementaranalyse unterworfen. Dieselbe wurde mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt.

I.	0,2691	Grm.	gaben	0,7086	Kohlensäure	und	0,1766	Wasser.
II.	0,2372	„	„	0,6276	„	„	0,152	„
III.	0,3764	„	„	1,001	„	„	0,2436	„
IV.	0,2859	„	„	0,7582	„	„	0,1829	„
V.	0,2698	„	„	0,7112	„	„	0,1728	„

Hieraus berechnen sich folgende procentische Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Kohlenstoff	71,82	72,17	72,52	72,32	71,89	72,14
Wasserstoff	7,29	7,12	7,18	7,10	7,11	7,16
Sauerstoff	20,89	20,71	20,30	20,58	21,00	20,70
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Diese Zahlen stimmen mit den von Völckel erhaltenen vollständig überein; im Mittel aus drei Analysen erhielt nämlich dieser Chemiker 72,45 Kohlenstoff und 7,10 Wasserstoff.

Aber auch in den Eigenschaften seines mit Kali gereinigten Productes zeigt sich eine so vollständige Uebereinstimmung, dafs eine wirkliche Identität beider Producte nicht zu bezweifeln ist, wie sich aus der nachstehenden Beschreibung der Eigenschaften meines wiederholt rectificirten Productes ohne Weiteres ergiebt.

Farbloses Oel von 1,077 spec. Gew. bei 14° C. (Völckel: 1,076 bei 15,5° C.), auch bei einer Temperatur von — 11,3° C. nicht erstarrend, sondern nur dickflüssiger werdend. Geschmack und physiologische Wirkungen die oft constatirten aller als Kreosot verkauften Producte. Mischt sich nicht mit Wasser, ertheilt selbem aber seinen Geruch und Geschmack und löst etwas Wasser auf. Vollkommen löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform *und in Essigsäure* von 1,045 spec. Gewicht, löslich in auch verdünnter Kali- und Natronlauge, sowie in einem Ueberschufs von starkem Ammoniakliquor, nicht aber in kohlensauren Alkalien. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft bald dunkel, zuerst grünlich, dann braun bis schwarz. Eisenchlorid erzeugt eine schmutzig-braune Färbung; fügt man aber eine alkoholische Lösung zu einer alkoholischen Kreosotlösung, so färbt sich das Gemenge schön smaragdgrün. Dieses Verhalten zeigt auch das Blansko'sche Kreosot und das daraus dargestellte *Kreosol* (Hlasiwetz). Silbersalze reducirt es in der Wärme rasch unter Bildung eines Silberspiegels, und wird von Bleizucker nicht, wohl aber von Bleiessig weifs gefällt.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit röthlicher Farbe, die allmälig in ein prachtvolles Purpurviolett übergeht. Salpetersäure zersetzt es unter starker Erhitzung und stürmischer Gasentwickelung. Brom absorbirt es begierig und in grofser Menge; dabei entwickelt sich fortwährend Bromwasserstoff. Phosphorchlorür mischt sich damit ohne alle Erwärmung.

Die nächste Aufgabe war es nun, das Verhältnifs des rheinischen mit dem Völckel'schen jedenfalls identischen Kreosots zu dem aus Blansko stammenden und dem damit wahrscheinlich identischen englischen von H. Müller untersuchten festzustellen. Die Beobachtungen von H. Müller und Hlasiwetz boten für den einzuschlagenden Weg genügende Anhaltspunkte.

Kaliumverbindungen. — So wie aus dem Blansko'schen, erhält man auch aus dem rheinischen Kreosot nach den von Hlasiwetz für das erstere Product vorgeschlagenen Methoden krystallisirte Kaliumverbindungen. Indem ich mir eine eingehende Beschreibung derselben für eine spätere Mittheilung vorbehalte, begnüge ich mich für jetzt damit, von meinen bisherigen Beobachtungen darüber dasjenige mitzutheilen, was zur Beurtheilung der Constitution des von mir untersuchten Productes von Bedeutung ist.

Hlasiwetz hat aus dem Blansko'schen Kreosot zwei Verbindungen des *Kreosols* $C_8H_{10}O_2$ mit Kalium dargestellt, von denen die eine gewissermafsen einem sauren, die andere einem neutralen Salze entsprach. Das saure Salz wurde erhalten, indem in Kreosot, welches sich in einer Wasserstoffatmosphäre befand, bei einer 90° C. nicht übersteigenden Temperatur so lange Kalium eingetragen wurde, bis die Kaliumstücke nur mehr träge schmolzen. Wurde nun mittelst einer besonderen Vorrichtung *) die braun gewordene Lösung, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in Aether fliefsen gelassen, so löste der Aether Alles und die Lösung erstarrte in der luftdicht verschlossenen Flasche in einem Kältegemisch sehr bald zu einem Krystallbrei des sauren Salzes, welcher durch rasches Auspressen von der Mutterlauge befreit, durch Waschen mit etwas absolutem Aether

*) Hlasiwetz, a. a. O. S. 340.

und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol weiter gereinigt wurde. Das neutrale Salz erhielt Hlasiwetz, als er in demselben Apparate festes Aetzkali in Kreosot auflöste, die Lösung in Aether fliefsen liefs und die sofort sich ausscheidende Krystallmasse wie oben angegeben reinigte; ferner durch Auflösen von Kreosot in demselben Volumen Aether und Vermischen der Lösung mit einem geringen Ueberschusse sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung.

Ich habe nach jeder dieser Methoden mit dem rheinischen Kreosot krystallisirte Kaliumverbindungen erhalten, aber nur nach der letzterwähnten bot ihre Reinigung wenig Schwierigkeiten dar, während nach den übrigen Methoden dargestellt sehr rasch mifsfarbig werdende und nur mit grofsem Verlust an Material zu reinigende Salze erhalten wurden. Auch erhielt ich bei meinen bisherigen Versuchen auch nach der letzterwähnten Methode meist das saure Salz, das neutrale überdiefs noch nicht in einer zu einer genauen Analyse ausreichenden Menge.

Das zu den nachstehenden Analysen verwendete saure Salz wurde stets und so oft aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis es blendend weifs auskrystallisirte. Es stellte atlasglänzende weifse Prismen und sternförmig gruppirte Nadeln dar, die getrocknet zu einer weifsen glanzlosen Masse zusammenschwanden. Es besafs einen milden aromatischen, dem des Perubalsams, auch wohl vanilleähnlichen, sehr angenehmen Geruch und enthielt Krystallwasser, welches es nicht im Vacuum über Kali, aber wohl im Wasserstoffstrome bei 80° C. ziemlich leicht verlor, wobei aber, wie auch Hlasiwetz bei seinen Verbindungen beobachtete, eine beginnende Zersetzung schwer vermieden werden kann, so dafs die Wasserstoffbestimmung leicht zu hoch ausfällt. Das Salz löst sich in Wasser unter Abscheidung kleiner Oeltröpfchen, völlig in Alkohol, etwas schwieriger in kaltem Aether; die

wässerige Lösung reagirt alkalisch. Gegen Reagentien verhielt sie sich wie folgt: Chlorbaryum erzeugte in einer mäfsig verdünnten Lösung schwache Trübung, Chlorcalcium, sowie auch schwefelsaure Magnesia einen weifsen, schwefelsaures Kupfer einen apfelgrünen Niederschlag, Eisenchlorid einen blauen etwas in's Violette ziehenden Niederschlag, Quecksilberchlorid eine gelbrothe Fällung, die beim Stehen blafsgelb wurde, Bleizucker einen starken käsigen weifsen Niederschlag, Zinkvitriol desgleichen, salpetersaures Silber eine weifse Fällung, die aber durch Reduction schon in der Kälte sehr rasch schwarz wurde.

Mit Material von verschiedener Bereitung angestellt, lieferten die Analysen nachstehende Zahlen:

0,4702 Grm. gaben 0,1326 schwefelsaures Kali = 0,0596 Kalium.

0,4102 Grm. derselben Bereitung gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,8356 Kohlensäure und 0,2167 Wasser.

0,4092 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,1174 schwefelsaures Kali = 0,0527 Kalium.

0,2575 Grm. derselben Bereitung gaben 0,5272 Kohlensäure und 0,1371 Wasser.

0,1644 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,0454 schwefelsaures Kali = 0,0204 Kalium.

0,3518 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,1006 schwefelsaures Kali = 0,0452 Kalium.

0,3082 Grm. derselben Bereitung verloren bei 80° C. im Wasserstoffstrome 0,021 Wasser.

Aus diesen Daten berechnet sich für dieses Salz die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7KO_2 \\ C_7H_5O_2 \end{matrix}\right\} + H_2O,$$

wie sich aus nachstehender Zusammenstellung der berechneten mit den gefundenen Werthen ergiebt:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{14}	168	55,23	55,55	55,83	—	—
H_{17}	17	5,58	5,86	5,91	—	—
K	39,2	12,88	12,67	12,87	12,42	12,85
O_5	80	26,31	25,92	25,39	—	—
	304,2	100,00	100,00	100,00.		

Es berechnet sich ferner für Krystallwasser :

		gefunden
1 Mol. H_2O	5,92	6,81.

Dieses Salz ist seiner Zusammensetzung nach dem *sauren Kreosolkalium* von Hlasiwetz homolog, und dafs diese Homologie keine scheinbare ist, ergiebt sich aus der grofsen Uebereinstimmung beider Salze ; es ist endlich dem *sauren Guajacolkalium*, welches ebenfalls schon von Hlasiwetz dargestellt wurde, gleich zusammengesetzt und sehr wahrscheinlich damit identisch. Ist diese Voraussetzung richtig, so ist das Guajacol ein Bestandtheil des rheinischen Kreosots und mufs durch Zersetzung des oben beschriebenen Salzes mittelst einer stärkeren Säure erhalten werden.

Guajacol. — Wird das oben beschriebene Salz mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so scheidet sich bald ein sehr milde aromatisch riechendes röthlichgefärbtes Oel ab, welches auf der gebildeten Lösung von schwefelsaurem Kali schwimmt, beim Verdünnen mit Wasser aber allmälig zu Boden sinkt. Es wurde zunächst mit Wasser wiederholt gewaschen, welches dadurch einen etwas brennenden Geschmack und den Geruch des Oels etwas annahm, sodann das Wasser mit der Pipette möglichst vollständig abgehoben und auf die Weise weiter getrocknet, dafs es in einer Wasserstoffatmosphäre in einer Retorte so lange auf 150° C. erwärmt wurde, bis der Wasserbeschlag sich vollkommen in den Retortenhals gezogen hatte. Dann wurde es in eine völlig trockene Destillationsbirne übergefüllt und mit eingesenktem Thermometer destillirt. Zwischen 90 und 110° C. ging noch etwas Wasser durch Oel milchig getrübt über; dann stieg, ohne dafs mehr wie einzelne Tropfen übergingen, das Thermometer rasch auf 200°, wo es einige Zeit stationär blieb, stieg dann langsam auf 203°, dann auf 207° und endlich auf 211° C., wo Alles

übergegangen war. In der Birne blieben wenige Tropfen eines bräunlichen Rückstandes.

Das von 200 bis 211° Uebergehende wurde für sich aufgefangen und mit eingesenktem Thermometer rectificirt. Das Thermometer stieg wieder rasch auf 199° C., wo das Oel anfing ganz farblos überzugehen, hob sich sofort auf 200° und blieb nun stationär, bis ein grofser Theil des Destillats übergegangen war, welcher für sich aufgefangen wurde. Dann stieg es langsam bis zu Ende der Destillation auf 211° C.

Diese zweite Partie wurde ebenfalls für sich aufgefangen.

Das bei 200° C. Aufgefangene war vollkommen farblos, stark lichtbrechend, ziemlich dickflüssig, von sehr angenehmem, milde aromatischem Geruch. Nicht wesentlich verschieden verhielt sich das von 207 bis 211° übergegangene Oel; nur mochte eine feine Nase eine geringe Differenz des Geruchs, der etwas schärfer schien, herausspüren.

Das Oel von 200° C. Siedepunkt wurde mit Kupferoxyd und Sauerstoff der Elementaranalyse unterworfen.

Zu den Analysen I und II diente ein aus dem sauren analysirten Kalisalze abgeschiedenes Oel, zur Analyse III ein Oel anderer Bereitung, welches aus nicht ganz reinem wahrscheinlich neutralem Salze abgeschieden war.

Die erhaltenen Zahlen führen zur Formel des Guajacols

$$C_7H_8O_2,$$

wie die nachstehende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt.

I.	0,2156	Grm.	gaben	0,5378	Kohlensäure	und	0,1317	Wasser.
II.	0,3332	„	„	0,8267	„	„	0,2034	„
III.	0,2823	„	„	0,7092	„	„	0,1762	„

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_7	84	67,74	68,02	67,67	68,50
H_8	8	6,45	6,78	6,77	6,93
O_2	32	25,81	25,20	25,56	24,57
	124	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Zahlen der ersten und zweiten Analyse stimmen mit der berechneten Formel genauer, wie die von Hlasiwetz bei der fractionirten Destillation des rohen Guajacols erhaltenen; diefs und die bei der Destillation beobachteten Erscheinungen sind unschwer zu erklären.

Mein aus dem sauren Kaliumsalze abgeschiedenes Product ging bei der Destillation zum gröfsten Theile bei 200° über und erst zu Ende der Destillation stieg das Quecksilber auf 211°, woraus folgt, dafs in dem Kaliumsalze das Guajacol ohne wesentliche Beimischung eines höheren Homologen enthalten war. Hlasiwetz dagegen stellte aus dem rohen Guajacol das neutrale Kaliumsalz dar; dieses aber war ein Gemenge der Guajacol- und der Kreosolverbindung. Das daraus abgeschiedene Oel fing erst bei 203° an zu kochen, destillirte in gröfserer Menge erst von 210° an, und bei Beendigung der Destillation war die Temperatur auf 230° gestiegen. Die von 205 bis 210° übergegangene Partie gab bei der Analyse Zahlen, die sich den bei meiner dritten Analyse erhaltenen nähern, nämlich: Kohlenstoff 67,97-67,93, Wasserstoff 6,91-6,96; die bei 216 bis 218° übergegangene Partie der Formel Sobrero's und Völckel's: $C_{7\frac{1}{2}}H_9O_2$ entsprechende; der von 219 bis 220° übergegangene Antheil endlich bestand aus Kreosol: $C_8H_{10}O_2$. Dieses Verhalten steht mit den Erfahrungen, welche man bei der fractionirten Destillation flüchtiger homologer Körper überhaupt macht, vollkommen im Einklange.

Auch das rheinische Kreosot gab mir zu derartigen Beobachtungen Gelegenheit, denn die Frage, ob aus selbem aufser dem Guajacol, welches offenbar den Hauptbestandtheil ausmacht, auch Kreosol oder ein anderes Homologe erhalten werden könne, darf ich auf Grund meiner bisherigen Untersuchungsergebnisse jetzt schon bejahen.

Bei der Bereitung des sauren Kaliumsalzes des Guajacols erhält man aus den Mutterlaugen erhebliche Mengen eines Oels, welches einen ziemlich unreinen Geruch und eine dunkele Farbe besitzt und bei der Rectification unter fortwährendem Steigen des Thermometers zwischen 203 und 216° übergeht. Mit dem wiederholt rectificirten Product habe ich zwei Elementaranalysen angestellt, welche folgende Zahlen gaben :

0,3466 Grm. gaben 0,9424 Kohlensäure und 0,2293 Wasser.
0,296 „ „ 0,7988 „ „ 0,1954 „

Hieraus berechnet sich in Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	74,15	73,60
Wasserstoff	7,35	7,33
Sauerstoff	19,07	18,50
	100,00	100,00.

Dieses Oel ist demnach kohlen- und wasserstoffreicher wie das ursprüngliche Kreosot und nähert sich namentlich bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes dem Blansko'schen, worin Kreosol den Hauptbestandtheil bildet.

In dem halben Volumen Aether gelöst und mit einem Ueberschusse sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung versetzt, erstarrte es alsbald zu einer Krystallmasse, welche durch Abwaschen mit absolutem Aether, wiederholtes Auspressen in einer Schraubenpresse und zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wurde. Bei der Elementaranalyse lieferte das Salz nachstehende Zahlen :

0,291 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,4816 Kohlensäure und 0,1471 Wasser.

0,3288 Grm. gaben 0,1420 schwefelsaures Kali = 0,0638 Kalium.

0,246 Grm. verloren im Wasserstoffstrome bei 80° C. 0,046 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Voraussetzung, dafs das Salz ein Gemenge von neutralem Guajacol- und neutralem Kreosol-Kalium war, wie nachstehende Zusammenstellungen anschaulich machen :

$C_7H_7KO_2 + 2\ H_2O$			$C_8H_9KO_2 + 2\ HO$			gefunden
C_7	84	42,38	C_8	96	45,24	45,07
H_{11}	11	5,55	H_{13}	13	6,12	5,61
K_1	39,2	19,77	K_1	39,2	18,47	19,40
O_4	64	32,30	O_4	64	30,17	29,92
	198,2	100,00		212,2	100,00	100,00.
2 Mol. H_2O	36	18,16			16,96	18,70.

Auch die nachstehende Beobachtung spricht für das Vorkommen einer gewissen Menge von Kreosol im rheinischen Buchenholztheer-Kreosot : Schon weiter oben habe ich angegeben, dafs ich auch durch Auflösen von Aetzkali in rectificirtem Kreosot im Wasserstoffstrome und Fliefsenlassen der Lösung in Aether Kaliumverbindungen darzustellen versuchte. Diese so erhaltenen Salze blieben aber auch nach wiederholtem Auspressen schmierig, wurden auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht rein und bald mifsfarbig, so dafs ich von ihrer weiteren Reinigung abstand und durch Zersetzung derselben mit Schwefelsäure die darin enthaltenen Oele wieder abschied. Dieselben verhielten sich bei der Rectification wie folgt : Das Kochen begann erst, als das Thermometer auf 203° gestiegen war, wobei nur wenig überging; bei 207° bis 208° wurde die Destillation rasch und es blieb das Quecksilber einige Zeit zwischen 208° und 211°, später stieg es aber auf 216°, 219°, 222° und 229°, wo die Destillation beendigt war. Dieses sind aber die bei der Destillation des rohen Guajacols von Hlasiwetz u. A. beobachteten Er-

scheinungen. Das übergegangene Oel war farblos, dicklich und von äufserst angenehmem Geruch. Sein spec. Gewicht wurde bei 17,5° C. = 1,119 gefunden. Völckel fand für die zwischen 203 und 210° übergehende Partie seines rohen Guajacols das spec. Gewicht 1,119, also dieselbe Zahl, Hlasiwetz 1,1171.

Ich bin gegenwärtig mit weiteren Versuchen in dieser Richtung beschäftigt und zweifle um so weniger daran, dafs es mir gelingen wird, das Kreosol auch aus dem rheinischen Kreosot abzuscheiden, als auch die nachstehend beschriebenen Thatsachen es mit Sicherheit erwarten lassen.

Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf das rheinische Kreosot.

Ein Kilo Kreosot wurde in eine sehr geräumige Porcellanschale eingetragen, starke Salzsäure hinzugesetzt und unter Erwärmen im Wasserbade von Zeit zu Zeit chlorsaures Kali eingerührt. Sehr bald erfolgte sehr heftige Reaction und traten alle diejenigen Erscheinungen ein, welche ich in meiner früheren Abhandlung *) beschrieben habe. Das Kreosot färbte sich braun, verdickte sich allmälig und verwandelte sich in eine paradiesapfelrothe zähe, Vogelleimähnliche Masse von durchdringendem, die Augen äufserst heftig angreifendem Geruch. Dabei entwich beständig Salzsäure unter heftigem Aufschäumen der Masse, welches, wenn man nicht sehr geräumige Gefäfse anwendet, Verlust durch Ueberlaufen veranlassen kann. Nachdem diese Behandlung unter Erneuerung der Salzsäure und fortwährendem Eintragen von chlorsaurem Kali 18 bis 24 Stunden fortgesetzt war, hatte die noch immer zähe Masse eine gelbe Farbe angenommen und es zeigten sich grüne Chlordämpfe; die Masse

*) Diese Annalen LXXXVI, 237.

selbst wurde nun beim Erkalten pflasterartig zähe. Die Operation wurde in diesem Zeitpunkt unterbrochen, erkalten gelassen, die überstehende Flüssigkeit, aus der viel Chlorkalium auskrystallisirte, abgegossen, die pflasterartige, mit glänzenden goldgelben, schon mit freiem Auge erkennbaren Krystallschüppchen durchsetzte Masse, zur Auslaugung der Chlorkaliumkrystalle mit Wasser gewaschen und dann so lange mit kaltem Weingeist behandelt, als sich derselbe noch färbte. Die goldgelben glänzenden, in kaltem Weingeist unlöslichen Kryställchen, die in ziemlich reichlicher Menge zurückblieben, wurden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Weingeist vollständig ausgewaschen und dreimal aus kochendem Weingeist von 82° umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösungen erfolgte alsbald die Ausscheidung in sehr kleinen, schön irisirenden, goldglänzenden rhombischen Tafeln und Blättchen.

Die allgemeinen Eigenschaften dieser Krystalle waren genau diejenigen meines Hexachlorxylons. Sie wurden zur weiteren Reinigung in dem von mir beschriebenen Sublimationsapparat*) mit Berücksichtigung der Temperatur der Sublimation unterworfen. Auch hier waren die ersten Erscheinungen die bei meinen Versuchen mit dem Blansko'schen Kreosot beobachteten. Als das Thermometer ungefähr 140° zeigte, begannen die Krystalle zu sublimiren, aber während bei meinen früheren Versuchen die Sublimation zwischen 180° und 190° C. beendigt werden konnte, und das Sublimat durchaus gleichartige Blättchen darstellte, beobachtete ich nun, dafs die zuletzt kommenden Partieen zum Theile an der unteren Fläche des Papierdiaphragma's haften blieben und eine undurchsichtige gelbe dichtere Masse darstellten, die sich nach

*) Diese Annalen XCIII, 265; vgl. Lehrb. d. org. Chemie Bd. II 2. Auflage S. 316.

Vollendung der Sublimation auch im Sublimat durch ihre dichtere Beschaffenheit und leichtere Zerreiblichkeit leicht unterscheiden liefsen. Bei der Wiederholung der Sublimation machte ich dieselbe Erfahrung, und so erschien es von vornherein wahrscheinlich, dafs das Sublimat ein Gemenge zweier ungleich leicht sublimirbarer Körper war.

Die mit dem Sublimat angestellten Analysen bestätigten diese Voraussetzung; sie gaben 33,44; 33,03; 32,83 pC. Kohlenstoff, 1,15; 1,32; 0,96 Wasserstoff und 54,84 pC. Chlor. Diese Zahlen stimmen weder mit den für mein Hexachlorxylon berechneten, noch mit den von Gerhardt für die gechlorten Xylone vorgeschlagenen.

Die Versuche, eine Trennung der Gemengtheile durch fractionirte Sublimation zu bewerkstelligen, lieferten insofern wenig befriedigende Ergebnisse, als es wohl gelang, auf diese Weise den schwerer sublimirbaren Antheil ziemlich rein zu erhalten, nicht aber den leichter sublimirbaren, dem immer etwas des ersteren beigemengt blieb. Bei der jedenfalls sehr grofsen Aehnlichkeit der im Gemenge enthaltenen Körper war von einer Trennung durch verschiedenes Verhalten gegen die gewöhnlichen indifferenten Lösungsmittel auch kein besonderer Erfolg zu erwarten, und in der That gelang es weder durch Alkohol, noch durch Aether, zum Ziele zu kommen. Nach manchen vergeblichen Bemühungen war ich denn so glücklich, in dem Chloroform das gewünschte Lösungsmittel aufzufinden. Das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte und wiederholt durch Sublimation gereinigte Product erwies sich als ein Gemenge zweier Homologen von der Formel $C_7H_2Cl_4O_2$ und $C_8H_4Cl_4O_2$, von welchen das erstere in kaltem Chloroform unlöslich ist, während sich das letztere darin sehr leicht schon in der Kälte auflöst. Es konnten auf diese Weise daher die beiden Gemengtheile leicht und vollständig getrennt werden. Da

sie als Chlorsubstitutionsderivate zweier mit dem *Chinon* $C_6H_4O_2$ homologer Verbindungen : $C_7H_6O_2$ und $C_8H_8O_2$ betrachtet werden müssen, die ihrerseits zu den Hauptbestandtheilen des Kreosots $C_7H_8O_2$ (*Guajacol*) und $C_8H_{10}O_2$ (*Kreosol*) in sehr naher Beziehung stehen, indem sie sich davon nur durch — 2 H unterscheiden, so schlage ich für den Körper: $C_7H_2Cl_4O_2$ den Namen *vierfach-gechlortes Guajacon* oder *Tetrachlorguajacon*, für das Homologe $C_8H_4Cl_4O_2$ dagegen die Bezeichnung *vierfach-gechlortes Kreoson* oder *Tetrachlorkreoson* vor. Ersteres ist in dem Gemenge der weitaus vorwiegende Bestandtheil, letzteres kommt darin in relativ geringer Menge vor. Das Verhältnifs ist ungefähr wie 8 : 1. Die Ausbeute ist trotz der scheinbar grofsen Menge des Rohproductes keine glänzende, denn nach den Reinigungsoperationen war derselbe auf kaum mehr wie 40 Grm. für beide chlorhaltige Producte zusammengeschwunden.

Vierfach-gechlortes Guajacon, Tetrachlorguajacon.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind nachstehende : lebhaft citronengelbe, goldglänzende, nach dem Pressen stark zusammenschwindende schuppige Krystallmasse, oder auch wohl breitere Blättchen, die wegen ihrer Verfilzung die einzelnen sehr wenig ausgebildeten Krystallindividuen mit freiem Auge nur schwer erkennen läfst. Unter dem Mikroscop stellt sich der Körper als ein Aggregat wahrscheinlich klinorhombischer, unvollkommen ausgebildeter Krystalle dar. Er besitzt kaum einen Geruch, ist sehr leicht, idioelectrisch, zu einem blafsgelben Pulver ziemlich leicht zerreiblich, mit Hinterlassung eines ganz geringen Rückstandes sublimirbar, wird aber bei zu raschem Erhitzen unter Bildung kupferrother Flitter und Nadeln zersetzt. Die Temperatur, bei welcher die Sublimation beginnt, vermag ich vorläufig noch nicht anzugeben; doch dürfte sie kaum unter 180° C. liegen.

Das Tetrachlorguajacon löst sich im Wasser so gut wie nicht auf, auch in kaltem Weingeist löst es sich nicht merklich. In heifsem Weingeist von 85° löst es sich beim Kochen mit gelber Farbe, fällt jedoch alsbald nach dem Erkalten wieder heraus. Aether löst es langsam aber vollständig. Chloroform dagegen läfst es bei gewöhnlicher Temperatur ungelöst, beim Kochen aber erfolgt ebenfalls Lösung mit gelber Farbe. Kalte starke Essigsäure ist ohne Einwirkung; kochende löst es, beim Erkalten fallen schön irisirende Krystallblättchen heraus. Salzsäure läfst es unverändert; concentrirte Schwefelsäure zeigt in der Kälte keine Einwirkung, beim Erwärmen erfolgt Lösung mit braunrother Farbe unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe. Salpetersäure wirkt auf das Tetrachlorguajacon in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur schwierig ein und scheint es nicht zu zersetzen. Ammoniak löst es beim Erwärmen ziemlich schwierig, wobei sich die Flüssigkeit Anfangs rein violett, dann sehr schön purpurviolett färbt. Die ammoniakalische Lösung abgedampft hinterläfst einen schwarzbraunen amorphen Rückstand; mit Salzsäure übersättigt wird sie rein violett, ohne Abscheidung von Krystallen. Verdünnte Kalilauge färbt die Krystalle in der Kälte schwarzgrün, dann schwarz; beim Erwärmen erfolgt Lösung mit schwarzbrauner Farbe, beim Erkalten fand eine Krystallabscheidung nicht statt. Die Elementaranalyse des Tetrachlorguajacons lieferte nachstehende Zahlen :

I. 0,3573 Grm. gaben mit chlorsaurem Kali verbrannt 0,4233 Kohlensäure und 0,030 Wasser.

II. 0,2276 Grm. gaben 0,2700 Kohlensäure und 0,0223 Wasser.

III. 0,4014 „ „ 0,4662 „ „ 0,0296 „

IV. 0,3924 „ „ 0,4618 „ „ 0,0292 „

V. 0,2988 „ „ 0,3503 „ „ 0,0282 „

Chlorbestimmungen :

I.	0,8376	Grm.	gaben	1,8570	Chlorsilber	= 0,4593 Chlor.
II.	0,7850	„	„	1,7373	„	= 0,4299 „
III.	0,5076	„	„	1,1330	„	= 0,2808 „
IV.	0,7134	„	„	1,5742	„	= 0,38944 „

Das zur Analyse Nr. III und zur Chlorbestimmung Nr. III verwendete Präparat wurde von dem Homologen durch fractionirte Sublimation getrennt. Die Analyse Nr. V bezieht sich auf ein aus kochendem Chloroform umkrystallisirtes Product.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit den für die Formel

$$C_7H_2Cl_4O_2$$

berechneten, wie die nachstehende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe lehrt :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_7	84	32,30	32,31	32,35	31,67	32,09	31,97
H_2	2	0,77	0,93	1,08	0,81	0,82	1,04
Cl_4	142	54,62	54,83	54,76	55,31	54,58	
O_2	32	12,31	11,93	11,81	12,21	12,51	
	260	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Seiner Zusammensetzung nach ist das Tetrachlorguajacon mit dem *Chloranil* oder *Tetrachlorchinon* homolog.

Vierfach-gechlortes Kreoson, Tetrachlorkreoson.

Das Tetrachlorkreoson ist in seinen äufseren Characteren dem Tetrachlorguajacon sehr ähnlich; es ist aber blasser gelb gefärbt, weniger goldglänzend und durch seine matter citronengelbe Farbe von dem letzteren bei einer Vergleichung sofort zu unterscheiden. Mit freiem Auge lassen sich die einzelnen Krystallindividuen noch weniger erkennen, wie beim Tetrachlorguajacon; unter dem Mikroscop aber betrachtet erscheint es als ein Aggregat sehr blasser dünner wohlausgebildeter vierseitiger rhombischer Tafeln ohne alle Beimischung ande-

rer entwickelter Krystallformen. Gegen Wasser und kalten Weingeist verhält es sich wie sein Homologes, ebenso gegen kochenden Weingeist, löst sich aber, wie mir schien, noch schwieriger in Aether und in Essigsäure; Chloroform dagegen löst es in der Kälte leicht und vollständig auf, beim Verdunsten dieser Lösung erhält man es wieder in denselben Formen dünner rhombischer Tafeln. Ammoniak zersetzt es schwieriger, auch ist die Lösung nicht purpurviolett, sondern mehr bräunlich-roth; Säuren fällen aus der ammoniakalischen Lösung amorphe braune Flocken; abgedampft hinterläfst die ammoniakalische Lösung ebenfalls einen amorphen bräunlichen Rückstand. Kali färbt die Krystalle schön grasgrün, beim Erwärmen lösen sie sich in der Lauge mit schwarzbrauner Farbe. Salzsäure, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure verhalten sich gegen Tetrachlorkreoson wie gegen sein Homologes. So wie das Tetrachlorguajacon ist auch das Tetrachlorkreoson stark idioelectrisch, weniger leicht zu pulvern und ohne Zersetzung sublimirbar. Seine Sublimationstemperatur liegt niedriger wie jene des Tetrachlorguajacons, etwa bei 160° bis 170° C. Genauere Bestimmungen der Sublimationstemperatur, als sie mittelst meines Sublimationsapparates möglich sind, habe ich aber nicht angestellt. Geschieht das Erhitzen zu rasch, so erfolgt auch bei diesem Körper Zersetzung unter Bildung kupferrother Nadeln.

Vergleicht man die beschriebenen Eigenschaften mit denen des früher von mir untersuchten *Hexachlorxylons*, so ergiebt sich Uebereinstimmung in beinahe allen Puncten. Eine wesentliche Ausnahme macht nur der Aether, worin das Hexachlorxylon sich leicht löst, während das Tetrachlorkreoson sich darin ziemlich schwierig löst.

Die Elementaranalyse des Tetrachlorkreosons lieferte folgende Zahlen :

I. 0,2561 Grm. mit chlorsaurem Blei verbrannt gaben 0,3274 Kohlensäure und 0,034 Wasser.

II. 0,2488 Grm. gaben 0,3159 Kohlensäure und 0,031 Wasser.

III. 0,2770 „ „ 0,3532 „ „ 0,0334 „

IV. 0,2789 „ „ 0,3591 „ „ 0,0348 „

Chlorbestimmungen :

I. 0,3508 Grm. gaben 0,7352 Chlorsilber = 0,1819 Chlor.

II. 0,2431 „ „ 0,5109 „ = 0,1264 „

Die Zahlen führen zur Formel :

$$C_8H_4Cl_4O_2$$

wie nachstehende Zusammenstellungen lehren :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	96	35,04	34,86	34,62	34,77	35,11
H_4	4	1,46	1,47	1,38	1,34	1,39
Cl_4	142	51,82	51,84	51,99		
O_2	32	11,68	11,83	12,01		
	274	100,00	100,00	100,00.		

Der durchschnittlich etwas niedriger gefundene Kohlenstoff und Wasserstoff fände seine genügende Erklärung in der nicht unwahrscheinlichen Voraussetzung einer minimalen Beimengung von Tetrachlorguajacon, welche bei der angewendeten Trennungsmethode unausweichlich ist, falls das letztere in kaltem Chloroform nicht absolut unlöslich ist.

Das *Tetrachlorkreoson* ist ein weiterer Beweis für das Vorkommen einer geringen Menge *Kreosol* neben *Guajacol* im rheinischen Holztheerkreosot, und es erfolgt die Bildung des *Tetrachlorguajacons* und des *Tetrachlorkreosons* aus dem Kreosot wahrscheinlich nach nachstehenden Formelgleichungen :

$$C_7H_8O_2 + 10\ Cl = C_7H_3Cl_4O_2 + 6\ HCl$$

Guajacol. Tetrachlorguajacon.

$$C_8H_{10}O_2 + 10\ Cl = C_8H_4Cl_4O_2 + 6\ HCl$$

Kreosol. Tetrachlorkreoson.

Sind Tetrachlorguajacon und Tetrachlorkreoson dem Tetrachlorchinon (Chloranil) wirklich homolog, wofür auch

die grofsen Analogieen der Eigenschaften sprechen, so sind sie als die gechlorten Derivate zweier dem Chinon homologer Körper : des *Guajacons* und *Kreosons* zu betrachten, welche zum Guajacol und zum Kreosol in derselben Beziehung stehen, wie das *Hydrochinon* zum Chinon, wie nachstehendes Schema erläutert :

Chinon	$C_6H_4O_2$	Hydrochinon	$C_6H_6O_2$
Guajacon	$C_7H_6O_2$	Guajacol	$C_7H_8O_2$
Kreoson	$C_8H_8O_2$	Kreosol	$C_8H_{10}O_2$.

Allein das Guajacon und das Kreoson sind erst noch aufzufinden; dafs es gelingen wird, sie durch Rückwärtssubstitution aus ihren gechlorten Derivaten zu erhalten, halte ich für wenig wahrscheinlich. Endlich erschiene obigem Schema zufolge das Hydrochinon in die Guajacolreihe gehörend; wir werden aber bald sehen, dafs das eigentliche Homologe wahrscheinlich ein isomerer Körper ist.

Es erübrigt nun noch, das Verhältnifs der beiden, aus dem rheinischen Kreosot dargestellten Derivate zu dem von mir früher aus dem mährischen Kreosot dargestellten *Hexachlorxylon* und *Pentachlorxylon* zu erörtern. Dafs die von Gerhardt dafür vorgeschlagenen Formeln richtig sind und dafs die beiden Präparate im Wesentlichen *Tetra-* und *Trichlorkreoson* waren, konnte jetzt nicht mehr bezweifelt werden, allein es blieb noch aufzuklären, durch welche Beimengung die Nichtübereinstimmung der erhaltenen Zahlen mit den von Gerhardt vorgeschlagenen Formeln veranlafst wurde. Diese Nichtübereinstimmung ist nämlich zu grofs, um auf Rechnung von Beobachtungsfehlern zu kommen; es wurden nämlich im Mittel 36,72 Kohlenstoff und 50,57 Chlor gefunden, und so weit durch wiederholtes Umkrystallisiren und Sublimiren eine vollständige Reinigung bewirkt werden konnte, hatte ich es an Mühe nicht fehlen lassen. In einer vorläu-

figen Mittheilung *) sprach ich die Vermuthung aus, es möge das Hexachlorxylon ein Gemenge von Tetrachlorkreoson und dem nächst höheren Homologen $C_9H_6Cl_4O_2$ zu etwa gleichen Aequivalenten gewesen sein, welches Zahlen liefern müfste, die sich den von mir gefundenen sehr nähern.

Diese Vermuthung fand aber in Versuchen keine Bestätigung, welche ich mit mehreren Präparaten anstellte, die ich der Gefälligkeit des Herrn Prof. Hlasiwetz verdanke. Derselbe war nämlich so freundlich, mir den geringen Rest der nach meiner Methode aus dem Blansko'schen Kreosot dargestellten gechlorten Xylone zur Disposition zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage. Mir selbst war von dem Hexachlorxylon nur eine ganz kleine Probe übrig geblieben, die zu irgend welchem Trennungsversuch nicht ausreichte. Bei den Hlasiwetz'schen Präparaten erwies sich kaltes Chloroform ebenfalls als ein sehr erwünschtes Trennungsmittel; es führte aber nicht zur Isolirung des supponirten Homologen $C_9H_6Cl_4O_2$. Nach den damit angestellten chemischen Analysen erwiesen sich nämlich dieselben theils als mehr oder weniger reines *Tetrachlorkreoson*, theils als Gemenge von diesem mit *Trichlorguajacon* $C_7H_3Cl_3O_2$ und *Trichlorkreoson* $C_8H_5Cl_3O_2$.

Ich mufs es nun mindestens für sehr wahrscheinlich halten, dafs meine gechlorten Xylone: Hexa- und Pentachlorxylon ähnliche Gemenge waren. Den niedriger gechlorten Derivaten bin ich übrigens bei meiner gegenwärtigen Untersuchung nicht begegnet. Eine genauere Feststellung des Verhältnisses der gechlorten Derivate des Kreosots zu den gechlorten Chinonen behalte ich mir vor.

---

*) Zeitschrift f. Chemie Jahrg. 1866, 609.

Einwirkung von Jod und Phosphor auf das rheinische Kreosot.

Wird das Kreosot mit Wasser bis zur Sättigung vermischt, in einer geräumigen Retorte mit Phosphor mäfsig erwärmt und von Zeit zu Zeit Jod in kleinen Mengen eingetragen, so findet eine sehr lebhafte Reaction statt, die aber, falls nicht zu viel Jod auf einmal eingetragen wurde, leicht in passenden Schranken gehalten werden kann. Es ist stets dahin zu sehen, dafs der Phosphor im Ueberschusse bleibt. Werden alle diese Bedingungen eingehalten und namentlich auch nicht zu stark erhitzt, so destillirt neben Wasser eine darin unlösliche ölige Flüssigkeit sehr gleichmäfsig, welche im Wasser der Vorlage untersinkt und anfänglich bräunlich gefärbt ist, später aber farblos übergeht. Später geht neben diesem Liquidum auch noch etwas Phosphor über und das Destillat riecht nach Phosphorwasserstoff. Zu einem gewissen Zeitpunkte der Einwirkung zeigt sich eine neue Erscheinung : es bekleidet sich nämlich der Retortenhals mit sehr schönen farblosen demantglänzenden Krystallen von *Hydrojod-Phosphorwasserstoff* : HJ, H_3P; zu dieser Zeit ist nun aber auch der Retortenrückstand in eine dickflüssige braune Masse verwandelt. Fügt man nun neuerdings etwas Wasser hinzu und wiederholt die Einwirkung von Jod und Phosphor, so ist dieselbe nur mehr sehr schwach und es geht neben dem Wasser kaum noch etwas des öligen Liquidums über.

Die Producte der Einwirkung sind : *Methyljodür*, *Pyrokatechin* (*Brenzkatechin*) und ein *phosphorhaltiges schwerflüchtiges Oel.*

Zur Isolirung der ersteren wurde das Destillat : ein Gemenge von Jodmethyl, Phosphorflöckchen und einer wässerigen Lösung von Jodwasserstoff, phosphoriger und Phos-

phorsäure in einen Scheidetrichter gebracht, das schwere Jodmethyl so von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge wiederholt geschüttelt, sodann wieder mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Bei der ersten Rectification ging es (es hatte etwas Chlorcalcium gelöst) zwischen + 40° und + 50° C. über; bei der zweiten Rectification destillirte zwischen + 42° und + 44° C. die ganze Menge. Das Rectificat war vollkommen farblos, von ätherischem Geruch, verbrannte unter Entwickelung violetter Joddämpfe und zeigte alle Eigenschaften des Jodmethyls. Doch habe ich es nicht für überflüssig gehalten, durch eine Jodbestimmung volle Ueberzeugung zu gewinnen.

0,2624 Grm. gaben nach der Methode von Carius 0,4310 Jodsilber.

	Die Rechnung verlangt		gefunden
CH_3	15	10,57	—
J	127	89,43	88,79
	142	100,00.	

Pyrokatechin und phosphorhaltiges Oel finden sich im Rückstande in der Retorte; derselbe, ein Gemenge von amorphem Phosphor und einer zähen dunkel gefärbten Flüssigkeit, mit Wasser behandelt, löste sich darin nur zum Theile, während sich braunröthliche Oeltropfen abschieden. Dieselben wurden wiederholt in der Wärme mit Wasser behandelt, gaben aber an selbes wenig ab. Die vereinigten wässerigen Lösungen wurden mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, das Filtrat mit Bleizucker ausgefällt, wobei ein voluminöser flockiger grünlich-weifser Niederschlag entstand, der Bleiniederschlag auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt setzte stark glänzende säulenförmi-

Krystalle ab und erstarrte allmälig zu einer bräunlich gefärbten Krystallmasse. Dieselbe wurde abgepreſst, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, und da sie so nicht ganz weifs erhalten wurde, wurde der Körper durch Sublimation weiter gereinigt. Die Eigenschaften desselben sowie seine Analyse lehren, dafs er *Pyrokatechin* (*Brenzkatechin*, *Oxyphensäure*) ist.

Der Körper ist nahezu geruchlos, von etwas brennendem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether, nicht löslich in Chloroform. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft allmälig röthlich, und liefert abgedampft sehr stark glänzende rectanguläre Säulen. Erhitzt schmilzt er bei etwa 110° bis 115° C. und bald darauf sublimirt er. Bei 140° geht die Sublimation sehr rasch von statten. Das Sublimat stellt weifse, stark glänzende, dünne irisirende Blättchen und biegsame Nadeln dar von dem Ansehen der sublimirten Benzoësäure. Im Vacuum über Schwefelsäure verdampft er übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas. Bei jeder Sublimation hinterläfst er einen geringen kohligen Rückstand, wird demnach partiell zersetzt.

Die wässerige Lösung mit caustischen oder kohlensauren Alkalien in Berührung gebracht, färbt sich anfänglich grün, dann grünbraun, dunkelbraun und schwarz. Chlorkalk sowie doppelt-chromsaures Kali verhalten sich ähnlich; sie rufen eine momentane grüne, dann schwarze Färbung hervor, zugleich bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Silbersalze reduciren die wässerige Lösung rasch und schon in der Kälte, Platinchlorid langsam, alkalische Kupferlösungen in der Wärme. Eisenoxydulsalze rufen keine Veränderung hervor, Eisenchlorid aber erzeugt sofort Anfangs eine dunkelgrüne, dann schwarze Färbung. Die wässerige Lösung giebt endlich mit Bleizucker einen flockigen, weifsen, beim Trocknen etwas grünlich werdenden Niederschlag und zeigt das nachstehende,

von R. Wagner beobachtete Verhalten des Brenzkatechins: Werden nämlich einige Tropfen derselben zu einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid gesetzt, so entsteht sofort eine schön smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz von Ammoniak in Roth übergeht, und bringt man zu einer Flüssigkeit, die nur Spuren eines Eisenoxydsalzes enthält, etwas Weinsäure, dann Ammoniak, so dafs letzteres vorwaltet, und setzt etwas der wässerigen Lösung zu, so tritt sofort eine violette Färbung auf, welche durch Essigsäure in eine grüne übergeht, die nun Ammoniak wieder in die ursprünglich violette verwandelt.

Die Analysen beseitigten jeden Zweifel über die Natur des Körpers; sie führten zur Formel des Pyrokatechins, wie nachstehende Zahlen lehren:

0,2956 Grm. (sublimirt) gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,7146 Kohlensäure und 0,1522 Wasser.

0,3034 Grm. (sublimirt und geschmolzen) gaben 0,7382 Kohlensäure und 0,1602 Wasser.

Hieraus berechnen sich nachstehende Werthe:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_6	72	65,45	65,93	66,35
H_6	6	5,46	5,72	5,86
O_2	32	29,09	28,35	27,79
	110	100,00	100,00	100,00.

Die Zahlen der zweiten, mit geschmolzenem Pyrokatechin ausgeführten Analyse fallen mit den von Zwenger erhaltenen*) fast zusammen; Zwenger constatirte das erste, den etwas höheren Kohlenstoffgehalt geschmolzenen Pyrokatechins.

Die Thatsache, dafs aus Kreosot Pyrokatechin erhalten werden kann, hat insofern nichts Ueberraschendes, als schon

*) Diese Annalen XXXVII, 327.

vor längerer Zeit Pettenkofer und M. Buchner*) diesen Körper als Bestandtheil des rohen Holzessigs, somit unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes nachwiesen und als derselbe aufserdem nicht nur bei der trocknen Destillation verschiedener organischer Stoffe, sondern auch, wie Hlasiwetz und Barth zeigten, beim Schmelzen vieler Harze mit Aetzkali neben anderen Producten erhalten wird.

Aber das Auftreten des Pyrokatechins *neben Jodmethyl* bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Kreosot gewinnt dadurch an Interesse, weil es für eine nähere Beziehung des Pyrokatechins zum Guajacol spricht. Verläuft nämlich der Procefs nach folgender Formelgleichung :

$$\underset{\text{Guajacol}}{C_7H_8O_2} + HJ = \underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3J} + \underset{\text{Pyrokatechin,}}{C_6H_6O_2}$$

so erscheint Guajacol als *Methylpyrokatechin*, demnach in die Pyrokatechinreihe gehörend. Die Vermuthung der Homologie des Pyrokatechins und des *Guajacylhydrürs* von Pelletier und Deville (Guajacol) wurde schon von J. R. Wagner gelegentlich seiner Abhandlung über die Farbstoffe des Gelbholzes **) geäufsert, aber nicht weiter begründet. Berücksichtigt man, dafs nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Hlasiwetz, H. Müller und den vorliegenden das Auftreten homologer sauerstoffhaltiger Producte bei der trockenen Destillation des Holzes nicht länger zweifelhaft, Pyrokatechin unter diesen Producten nachgewiesen ist, dafs letzteres endlich seiner Zusammensetzung nach mit dem Guajacol homolog, aus diesem unter Abspaltung von Methyl erhalten werden kann, so wird die Annahme wirklicher

*) Diese Annalen XCVI, 186.

**) Journal f. pract. Chemie LV, 69.

Homologie um so wahrscheinlicher, als weder die mit Pyrokatechin isomeren Körper *Hydrochinon* und *Resorcin* als Homologe des Kreosols und Guajacols angesehen werden können, noch endlich Pyrokatechin dem *Orcin* : $C_7H_8O_2$ und *Betaorcin* : $C_8H_{10}O_2$, beide Isomere des Guajacols und Kreosols, wirklich homolog ist, während die schon bei ihrer Entdeckung des Resorcins von Hlasiwetz und Barth ausgesprochene Vermuthung, das *Resorcin* sei das eigentliche Homologe des *Orcins* *), durch die späteren, unter Leitung von Hlasiwetz ausgeführten Untersuchungen von G. Malin**) ihre volle Bestätigung fand. Andererseits läfst sich nicht verkennen, dafs Pyrokatechin in seinem Verhalten zu den caustischen Alkalien, zu leicht reducirbaren Metalloxyden, zu einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid mit dem Guajacol eine grofse Aehnlichkeit zeigt. Demungeachtet machen sich aber bei reiflicher Ueberlegung mancherlei Bedenken geltend, die mir wichtig genug scheinen, um die Frage für eine noch offene zu erklären. Nach der von Zwenger und R. Wagner übereinstimmend gefundenen Zusammensetzung des *Pyrokatechin-Blei's* : $C_6H_4Pb_2O_2$, sowie nach den Formeln des von Nachbaur***) dargestellten *Acetyl-* und *Benzoylpyrokatechins* : $C_6H_4(C_2H_3O)_2O_2$ und $C_6H_4(C_7H_5O)_2O_2$, ist das Pyrocatechin zweiatomig und wie es scheint, auch *zweibasisch*, während die von Hlasiwetz dargestellten Verbindungen des Guajacols und Kreosols zu dem Schlusse führen, dafs die letzteren, wenn nicht einatomig, doch jedenfalls *einbasisch* sind. Auch die Nichtübereinstimmung des für Homologe geltenden Verhältnisses der Siedepunkte

---

*) Diese Annalen CXXX, 354.
**) Daselbst CXXXVIII, 76
***) Daselbst CVII, 243.

ist der endgültigen Entscheidung der Frage im Wege. Es darf endlich nicht verschwiegen werden, dafs nach meinen bisherigen Erfahrungen die Reaction zwischen Kreosot, Jod und Phosphor keineswegs so glatt verläuft, als es obige Formelgleichung erwarten liefse. Die Ausbeute an Pyrokatechin und Jodmethyl war in den verschiedenen Versuchen sehr verschieden, immer aber wird ein Theil des Kreosots in ein in Wasser unlösliches, dickflüssiges phosphorhaltiges Oel verwandelt, welches von Jodwasserstoff nicht weiter angegriffen wird. Sein Geruch ist so scheufslich, dafs ich bezweifle, ob ich mich zu einer näheren Untersuchung desselben werde entschliefsen können; der namentlich auch an Kleidern und Wäsche haftende Geruch macht social unmöglich.

Schliefslich bemerke ich, dafs ich bei einem Versuche amorphen Phosphor benutzte; die Einwirkung ging aber hier so träge von Statten, dafs ich von der Beendigung desselben abstand.

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung ist das aus Holztheer bereitete rheinische Kreosot identisch mit dem von Völckel untersuchten; es ist ferner nicht identisch mit dem mährischen aus Blansko stammenden, steht aber zu selbem in sehr naher verwandtschaftlicher Beziehung. Es verhält sich nämlich zu ihm wie ein Gemenge von viel propionsaurem und wenig buttersaurem Aethyl zu einem solchen von viel buttersaurem und sehr wenig propionsaurem Aethyl. Beide Sorten des Kreosots enthalten Verbindungen der Homologen: Guajacol $C_7H_8O_2$ und Kreosol $C_8H_{10}O_2$ mit noch unbekannten sauerstofffreien Radicalen, so dafs das rheinische Kreosot im Wesentlichen eine Guajacolverbindung

mit einer geringen Menge der Kreosolverbindung, das mährische dagegen und wahrscheinlich auch das englische von H. Müller untersuchte eine Kreosolverbindung mit wenig der Guajacolverbindung ist. Guajacol und Kreosol aber sind auch die Hauptbestandtheile des bei der trockenen Destillation des Guajacharzes übergehenden Oeles : des rohen Guajacols von Sobrero und Völckel, wie Hlasiwetz gezeigt hat, mit dem Unterschiede jedoch, dafs sie in letzterem wohl als solche enthalten sind, während im Kreosot ein Atom Wasserstoff des Guajacols und des Kreosols durch ein unbekanntes sauerstofffreies Radical vertreten zu sein scheint, so dafs man es gewissermafsen als Gemenge von zusammengesetzten Aethern dieser letztgenannten Verbindungen betrachten könnte. Wenn es gelänge, dieses Radical zu ermitteln, so wäre ein wichtiger Schritt vorwärts in der Frage der Constitution des Kreosots gethan und es bliebe nur noch zu eruiren, ob die Radicale der Guajacolreihe sauerstofffreie oder sauerstoffhaltige sind, sowie, sie in andere Verbindungen zu übertragen. In noch weiter auflösenden Formeln würden dann Anhaltspunkte genug gegeben sein.

Hlasiwetz hat die Vermuthung ausgesprochen, das ein Atom Wasserstoff des Kreosols im mährischen Kreosot vertretende Radical möge das mit dem Phenyl homologe : C_9H_{11} sein; die Zusammensetzung des gereinigten rheinischen Kreosots läfst sich aber weder mit dieser noch mit der Voraussetzung in Einklang bringen, das fragliche Radical sei hier das nächst niedrigere Homologe : C_8H_9; wohl aber erhält man der Zusammensetzung des rheinischen Kreosots sich sehr nähernde Zahlen, wenn man darin das Radical C_3H_5 annimmt. Ohne vorläufig auf diese Betrachtung besondern Werth legen zu wollen, führe ich zu Gunsten derselben nur an, dafs man bei der Destillation der Flüssigkeit, die

man nach der Abscheidung des Oels aus den Mutterlaugen der Krystallisationen der Kaliumverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt, saure Destillate erhält, in welchen flüchtige Fettsäuren von dem Geruche der Propionsäure enthalten sind. Leider arbeitete ich bei der Bereitung der Kaliumverbindungen nicht mit solchen Mengen, dafs eine genauere Untersuchung der Destillate möglich gewesen wäre. Ich bin übrigens augenblicklich mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt. In welchem Verhältnifs die Guajacolreihe zur Phenylreihe stehe, ist vorläufig ebenfalls eine offene Frage; sicher ist es nur, dafs sich die beiden Reihen zu einander so verhalten, wie der Aethylalkohol zum Aethylenalkohol oder die Essigsäure zur Glycolsäure :

C_2H_6O	$C_2H_6O_2$	C_6H_6O	$C_6H_6O_2$
Aethylalkohol	Aethylenalkohol	Phenylhydrat	Pyrokatechin ?
C_3H_8O	$C_3H_8O_2$	C_7H_8O	$C_7H_8O_2$
Propylalkohol	Propylenalkohol	Cresylhydrat	Guajacol
$C_4H_{10}O$	$C_4H_{10}O_2$	$C_8H_{10}O$	$C_8H_{10}O_2$
Butylalkohol	Butylenalkohol	Phlorylhydrat	Kreosol.

Eine weitere Frage, welche durch die vorstehende Untersuchung zur endgültigen Entscheidung gebracht wurde, ist die der Formeln der gechlorten Xylone. Die von Ch. Gerhardt dafür vorgeschlagenen sind die richtigen und diese Xylone den gechlorten Chinonen der Zusammensetzung nach homolog.

Erlangen, 11. März 1867.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe.

XLVIII. Ueber die Salze der Phenyloxydschwefelsäure;

von *Emil Menzner*.

Die Salze der Phenyloxydschwefelsäure sind bis jetzt noch ziemlich mangelhaft beschrieben; ich habe deshalb auf Veranlassung des Prof. Kolbe mehrere derselben dargestellt und theile nachstehend die gemachten Beobachtungen mit.

Zur Gewinnung der reinen Säure, die hernach zur Darstellung der Salze diente, habe ich krystallisirtes Phenol und Schwefelsäurehydrat zu gleichen Aequivalenten gemischt, das Gemisch im Wasserbade auf 100° C. erhitzt und nach 24stündigem Stehen mit viel Wasser verdünnt. Nach Neutralisirung mit kohlensaurem Bleioxyd wurde die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Bleisalzlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung der Phenyloxydschwefelsäure erst in der Wärme, zuletzt unter dem Exsiccator über Schwefelsäure concentrirt. Sie hinterbleibt dann als röthliche, stark sauer reagirende, leicht zerfliefsliche krystallinische Masse.

Die durch Neutralisation dieser Säure mit den betreffenden Basen oder kohlensauren Verbindungen erhaltenen Salze sind durchweg in Wasser löslich, gröfstentheils leicht zu krystallisiren, und enthalten mit Ausnahme des Ammoniaksalzes sämmtlich Krystallwasser. Die meisten Verbindungen verlieren ihr Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 140° C. Das Blei- und Kupfersalz lassen sich nicht ohne Zersetzung von ihrem Krystallwasser befreien.

Phenyloxydschwefelsaures Kali : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\KO\end{matrix}\right|S_2O_6+HO$, krystallisirt in weifsen glänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die Krystalle enthalten 1 At. Wasser, welches bei 140° C. fortgeht.

0,770 Grm., mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,915 Kohlensäure und 0,202 Wasser.

0,3055 Grm., geglüht, dann mit Schwefelsäure übergossen und nach dem Verjagen der Schwefelsäure nochmals stark geglüht, gaben 0,121 schwefelsaures Kali.

0,508 Grm. auf 140° C. erhitzt verloren 0,021 Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
K	17,72	17,97
C_{12}	32,55	32,43
H_6	2,72	2,9
S_2	14,46	—
O_9	32,55	—
	100,00.	
HO	4,07	4,13.

Phenyloxydschwefelsaures Natron : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\NaO\end{matrix}\right|S_2O_6+4HO$, krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich. Es giebt seine 4 At. Krystallwasser bei 140° C. aus.

0,5204 Grm. gaben 0,590 Kohlensäure und 0,1854 Wasser.

0,4115 Grm. gaben 0,120 schwefelsaures Natron.

0,548 Grm. gaben bei 140° C. 0,0825 Wasser aus.

	berechnet	gefunden
Na	9,92	9,42
C_{12}	31,03	30,92
H_9	3,88	3,90
S_2	13,79	—
O_{12}	41,38	—
	100,00.	
4 HO	15,5	15,15.

Phenyloxydschwefelsaures Ammoniumoxyd : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\H_4NO\end{matrix}\right\}S_2O_6$,

krystallisirt ohne Wasser in weifsen glänzenden Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, und verträgt Erhitzen auf 140° C. ohne sich zu verändern.

0,3646 Grm. gaben 0,507 Kohlensäure und 0,160 Wasser = 37,9 pC. Kohlenstoff und 4,8 Wasserstoff. Obige Formel verlangt 37,7 pC. Kohlenstoff und 4,7 pC. Wasserstoff.

Phenyloxydschwefelsaurer Baryt : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\BaO\end{matrix}\right\}S_2O_6 + 3\,HO$,

krystallisirt in sehr kleinen sich zusammenhäufenden Nadeln, ist in Wasser viel weniger löslich, wie die obigen Verbindungen, in kochendem 80procentigem Alkohol schwer löslich, in absolutem Alkohol unlöslich.

Es giebt sein Krystallwasser bei 150° C. vollständig aus.

0,4705 Grm. gaben 0,4613 Kohlensäure und 0,1313 Wasser.

0,5105 Grm. gaben 0,2245 schwefelsauren Baryt.

0,509 Grm. verloren bei 150° C. 0,0495 Wasser.

	berechnet	gefunden
Ba	25,51	26,04
C_{12}	26,82	26,74
H_8	2,98	3,10
S_2	11,92	—
O_{11}	32,77	—
	100,00.	
3 HO	10,05	9,73.

Phenyloxydschwefelsaurer Kalk : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\CaO\end{matrix}\right\}S_2O_6 + 6\,HO$,

ist in Wasser und heifsem Alkohol ziemlich schwer löslich, krystallisirt in kleinen durchsichtigen Blättchen, verliert sein Krystallwasser bei 140° C. Die letzten Antheile lassen sich jedoch bei dieser Temperatur nur schwierig austreiben, wie die Analyse ausweist.

0,500 Grm. gaben 0,5294 Kohlensäure und 0,204 Wasser.

1,163 Grm. mit Schwefelsäure erhitzt und geglüht gaben 0,316 schwefelsauren Kalk.

1,163 Grm. verloren bei 140° C. 0,238 Wasser.

	berechnet	gefunden
Ca	8,10	8,0
C_{12}	29,15	28,8
H_{11}	4,45	4,5
S_2	12,96	—
O_{14}	45,34	—
	100,00.	
6 HO	21,86	20,5.

Phenyloxydschwefelsaure Magnesia : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\MgO\end{matrix}\right\}S_2O_6 + 7\,HO$,

krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, verliert sein Krystallwasser bei 125° C.

0,561 Grm. gaben 0,588 Kohlensäure und 0,255 Wasser.

1,035 Grm. gaben 0,235 pyrophosphorsaure Magnesia.

1,035 Grm. gaben bei 125° C. 0,267 Wasser aus.

	berechnet	gefunden
Mg	4,84	4,90
C_{12}	29,03	28,56
H_{12}	4,84	5,04
S_2	12,90	—
O_{15}	48,39	—
	100,00.	
7 HO	25,48	25,83.

Phenyloxydschwefels. Manganoxydul : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\MnO\end{matrix}\right\}S_2O_6 +$ 7 HO, krystallisirt in schwach roth gefärbten Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, verliert alles Krystallwasser bei 130° C.

0,5235 Grm. gaben 0,522 Kohlensäure und 0,237 Wasser.

0,676 Grm. wurden in wässeriger Lösung mit Natronlauge gefällt. Beim Glühen des Niederschlags hinterblieben 0,097 Manganoxydoxydul.

0,535 Grm. verloren bei 130° C. 0,128 Wasser.

	berechnet	gefunden
Mn	10,47	10,35
C_{12}	27,32	27,17
H_{12}	4,55	4,85
S_2	12,14	—
O_{15}	45,52	—
	100,00.	
7 HO	23,93	23,90.

Phenyloxydschwefelsaures Zinkoxyd : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\ZnO\end{matrix}\right\}S_2O_6$ + 7 HO, krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, ist in Wasser und Alkohol löslich, verliert bei 125° C. sein Krystallwasser.

0,577 Grm. gaben 0,564 Kohlensäure und 0,233 Wasser.

0,932 Grm. lieferten 0,143 Zinkoxyd.

0,580 Grm. verloren beim Erhitzen auf 125° C. 0,131 Wasser.

	berechnet	gefunden
Zn	12,10	12,32
C_{12}	26,81	26,58
H_{12}	4,47	4,48
S_2	11,92	—
O_{15}	44,70	—
	100,00.	
7 HO	23,46	22,58.

Phenyloxydschwefelsaures Bleioxyd : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\PbO\end{matrix}\right\}S_2O_6 + 5\,HO$, krystallisirt in weifsen seideglänzenden Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, verliert beim Erhitzen auf 130° C. nur 3 At. Wasser. Ueber 130° C. hinaus erhitzt zersetzt es sich.

0,516 Grm. gaben 0,421 Kohlensäure und 0,148 Wasser.

0,564 Grm. gaben 0,264 schwefelsaures Blei.

0,501 Grm., bis 130° C. erhitzt, verloren 0,041 Wasser.

	berechnet	gefunden
Pb	32,21	32,00
C_{12}	22,39	22,23
H_{10}	3,11	3,19
S_2	9,95	—
O_{12}	32,34	—
	100,00.	
3 HO	8,39	8,18
(5 HO	14,0)	—

Phenyloxydschwefels. Kupferoxyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\CaO\end{matrix}\right\}S_2O_6+6\,HO$, krystallisirt in grünen rhombischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, giebt beim Erhitzen auf 135° C. nur 5 At. Wasser aus. Ueber diese Temperatur hinaus erhitzt wird es zersetzt.

0,436 Grm. gaben 0,440 Kohlensäure und 0,172 Wasser.

0,559 Grm. gaben 0,085 Kupferoxyd.

0,716 Grm. gaben bei 135° C. 0,122 Wasser aus.

	berechnet	gefunden
Cu	12,25	12,09
C_{12}	27,83	27,56
H_{11}	4,25	4,48
S_2	12,37	—
O_{14}	43,30	—
	100,00.	
5 HO	17,39	17,04
(6 HO	21,65)	—

Die grofse Beständigkeit der phenyloxydschwefelsauren Salze, wie insbesondere auch der Phenyloxydschwefelsäure selbst, welche in wässeriger Lösung anhaltendes Sieden verträgt, ohne verändert zu werden, gegenüber der leichten Zersetzbarkeit der normalen Aetherschwefelsäuren, d. h. derjenigen, welche die normalen Alkohole erzeugen, und ihrer Salze, unterstützt die schon mehrfach ausgesprochene Vermuthung, dafs die Phenyloxydschwefelsäure anders constituirt sei, als diese.

Ob wir annehmen dürfen, dafs sie nach Art der Isäthionsäure constituirt, also Oxyphenylschwefelsäure sei :

Isäthionsäure . . . . $(C_{12}H_5O_2)[S_2O_4]O.HO$
Oxyphenylschwefelsäure $(C_{12}H_5O_2)[S_2O_4]O.HO$,

d. h., ob sie als Derivat der Schwefelsäure zu betrachten ist, welche an Stelle eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome Oxyphenyl enthält, darüber wage ich jetzt kein Urtheil abzugeben.

XLIX. Ueber Phenylsäure und einige Abkömmlinge derselben;

von Dr. *Glutz.*

Das Phenyloxydhydrat theilt mehrere Eigenschaften mit den Alkoholen der Fettsäurereihe und wird daher vielfach zu den Alkoholen gezählt, wie denn auch der Name Phenylalkohol in der chemischen Literatur ein geläufiger ist. In neuerer Zeit haben zahlreiche Arbeiten den Kreis unserer Kenntnisse über diesen interessanten Körper sehr erweitert; besonders die Versuche, ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente, wie Chlor, Brom, Jod, Stickstoff und die Atomgruppen Untersalpetersäure und Amid zu ersetzen, fanden in dem äufserst stabilen Phenylkörper geeigneten Boden.

Die Bemühungen, durch Oxydation zu kohlenstoffärmeren Derivaten des Phenols zu gelangen, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Die grofse Beständigkeit, welche den Wasserstoffsubstitutionen zu gute kommt, erweist sich hier als bislang unüberwindliches Hindernifs.

Abgesehen von den specielleren kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Bestandtheilen der Phenylsäure ist schon vielfach die Frage aufgeworfen, in welcher Verbindungsweise der Sauerstoff darin exisirt, ob er unmittelbar mit dem Kohlenstoff verbunden, oder ob er mit dem Phenylradical als solchem vereinigt ist, oder endlich, ob er in Form von Wasserstoffsuperoxyd als Substitut des Wasserstoffs im entsprechenden Kohlenwasserstoff fungire.

Letztere Ansicht ist heut zu Tage die überwiegende geworden. Die von Kolbe und Lautemann bewerkstelligte Synthese der Salicylsäure aus Phenylsäure und Kohlensäure kann als directer Beweis dafür angesehen werden, obgleich hier die Möglichkeit einer molecularen Umsetzung, ähnlich derjenigen bei der Umbildung der Aethyloxydschwefelsäure in Isäthionsäure, nicht ausgeschlossen ist.

Der Unterschied der beiden Ansichten läfst sich durch folgende Formeln symbolisch ausdrücken :

$$(C_{12}H_5)HO_2 \qquad\qquad C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}H.$$

Nachstehende Arbeit ist in der Absicht unternommen, über die berührte Frage weitere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Schon Gerhardt und Laurent haben Fünffach-Chlorphosphor auf Phenyloxydhydrat einwirken lassen und gefunden, dafs dabei Chlorphenyl entsteht (diese Annalen LXXV, 79). Später sind die daraus hervorgehenden Producte von Scrugham (diese Annalen XCII, 317) und von Riche (diese Annalen CXXI, 357) untersucht worden, deren Angaben über Bildungsweise und Eigenschaften der Abkömmlinge aber noch in mehrfacher Hinsicht unvollständig blieben.

Da möglicherweise die resultirenden Producte einige Thatsachen ergeben konnten, welche einen Rückschlufs auf die Zusammensetzung des Phenyloxydhydrats selbst gestat-

teten, unterwarf ich beträchtliche Mengen desselben der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor.

Gleiche Aequivalente Phenyloxydhydrat und Fünffach-Chlorphosphor wurden in einem geräumigen Kolben mit einander vermischt und das Gemenge circa drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die Reaction ging unter starker Salzsäureentwickelung und Verflüssigung des Inhalts vor sich. Behufs der Destillation wurde das Ganze in eine Retorte gebracht und über freiem Feuer erhitzt. Zwischen 215 und 250° ging eine bewegliche Flüssigkeit über, ohne dafs selbst im Anfange merkliche Mengen von Phosphoroxychlorid sich bildeten. Das Uebergegangene besteht aus angenehm benzolartig riechendem Chlorphenyl und Phenyloxydhydrat. Zur Reindarstellung des ersteren schüttelt man mit verdünnter Natronlauge, bis alles Phenyloxydhydrat entfernt ist, wascht einige Male mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Die Flüssigkeit, der Destillation unterworfen, geht bei 136° vollständig über. Das beschriebene Verfahren giebt eine reichliche Ausbeute.

Der Umstand, dafs während des Verlaufes des Processes kein Phosphoroxychlorid frei wird, berechtigt zu der Annahme, dafs das entstehende Chlorid mit unverändertem Phenyloxydhydrat unter Salzsäurebildung phosphorsaures Phenyloxyd erzeugt, gemäfs der Gleichung:

$$3\,(C_{12}H_5O.HO) + PO_3Cl_3 = (C_{12}H_5O)_3PO_5 + 3\,HCl.$$

Die Thatsache, dafs Phosphoroxychlorid zu Phenyloxydhydrat gebracht, unter starker Salzsäureentbindung ein öliges Product liefert, welches nach langem Stehen ähnlich krystallisirt, wie phosphorsaures Phenyloxyd, und auch in anderen Eigenschaften Uebereinstimmung mit diesem zeigt, spricht für den Verlauf der angeführten Umsetzung.

Die Eigenschaften des Chlorphenyls sind theilweise von Scrugham und Riche in den oben citirten Abhandlungen

beschrieben. Ihre Angaben über die Indifferenz desselben gegen chlorentziehende Agentien fand ich durch zahlreich angestellte Versuche bestätigt.

Mit höchst concentrirter wässeriger Kalilauge gekocht wird Phenyloxydhydrat nicht regenerirt; in einer zugeschmolzenen Röhre mit weingeistiger Ammoniaklösung auf 200° erhitzt bildet sich kein Anilin, eben so verhält es sich indifferent gegen nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) in weingeistiger Lösung.

Es verhält sich gerade so wie ein Kohlenwasserstoff, der gar kein Chlor besitzt. Oxydirenden Einflüssen bietet Chlorphenyl denselben Wiederstand, wie Benzol und unterliegt bei starker Oxydation gänzlicher Zerstörung. Von englischer Schwefelsäure wird es aufgelöst unter Bildung von

Chlorphenylschwefelsäure. — Reines Chlorphenyl, drei bis vier Stunden lang mit einem Ueberschufs von englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, löst sich allmälig in derselben auf. Nach dem Erkalten kann das braune Liquidum mit Wasser gemischt werden, ohne dafs bedeutende Trübung von wieder ausgeschiedenem Chlorphenyl stattfindet. Wird mit viel Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt und im Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so bleibt nach dem Verdampfen des Wassers über freiem Feuer und zuletzt auf dem Wasserbade die freie Säure als schwach gelb gefärbter Syrup zurück. Im Exsiccator über Schwefelsäure krystallisirt dieselbe langsam in grofsen Prismen, die an der Luft Wasser anziehen und eine morgenrothe Färbung annehmen.

Die hygroscopischen Eigenschaften der Säure bestimmten mich, das gut krystallisirende Bleisalz zur Analyse zu verwenden.

0,353 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,313 CO_2 und 0,0515 HO.

0,4405 Grm. des Salzes gaben 0,225 $PbOSO_3$.

Die Formel: $\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]O.PbO$

	verlangt	gefunden
C	24,40	24,20
H	1,35	1,61
PbO	37,8	37,6.

Die Säure ist löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether, sie schmilzt beim Erhitzen und wird bei höherer Temperatur unter Entwickelung erstickender Dämpfe zerstört.

In der Chlorphenylschwefelsäure mufs das Chlor lockerer gebunden sein, wie in dem Chlorphenyl; denn nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam macht das Chlor frei, Wasserstoff tritt an seine Stelle und eine Phenylschwefelsäure wird gebildet, die mit derjenigen aus Benzol und Schwefelsäure dargestellten identisch ist. Um eine vollständige Substitution des Chlors durch Waserstoff zu effectuiren, hat sich folgendes Verfahren als zweckmäfsig erwiesen.

Eine concentrirte Lösung der reinen Säure wird mit verhältnifsmäfsig viel Natriumamalgam auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, und die Lösung stets schwach sauer gehalten, bis der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei gesteht. Man nimmt ihn vom Quecksilber ab, trocknet ihn auf dem Wasserbade und zieht wiederholt mit heifsem absolutem Alkohol aus. Nach Verjagung des Alkohols bleibt eine weifse Masse zurück, die der Hauptsache nach, das Natronsalz der gebildeten Phenylschwefelsäure ist, nebst kleinen Mengen von Kochsalz und unverändertem chlorphenylschwefelsaurem Natron. Sie wird in wenig Wasser gelöst und von Neuem mit Natriumamalgam zusammengebracht, wieder zur Trockne eingedampft und mit Alkohol behandelt. Das ausgezogene Salz ist dann nur noch durch wenig Kochsalz verunreinigt.

Zur vollständigen Entfernung desselben löst man das Natronsalz in wenig Wasser und setzt die berechnete Menge von concentrirter Schwefelsäure hinzu, um alles Natron in Form von neutralem schwefelsaurem Natron zu erhalten. Es ist so möglich, durch Eindampfen auf dem Wasserbade alle Salzsäure zu verjagen. Durch nachheriges Ausziehen mit kaltem absolutem Alkohol gewinnt man die freie Phenylschwefelsäure. Nach dem Abdunsten des Alkohols wird mit Wasser verdünnt, mit Barythydrat neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft, um etwaige Spuren gebildeter Aetherschwefelsäure zu zerstören. Der Rückstand, wieder gelöst, filtrirt und stark eingemengt, krystallisirt in kleinen weifsen Blättchen, gerade so wie das Barytsalz der gewöhnlichen Phenylschwefelsäure. Nach Umständen erscheint das Salz in warzenförmigen Krystallaggregaten, welche, unter dem Mikroscop betrachtet, als kugelige Anhäufungen derselben rhombischen Täfelchen sich ergeben. Das Barytsalz der gewöhnlichen Säure zeigt diese Form gleichfalls.

Das in angegebener Weise erhaltene, bei 120° getrocknete Salz diente zur Analyse.

I. 0,459 Grm. des Salzes mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,5395 CO_2 und 0,1035 HO.

II. 0,2223 Grm. des Salzes mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,259 CO_2 und 0,048 HO.

III. 0,468 Grm. des Salzes gaben 0,2417 $BaOSO_3$.

Die Formel $(C_{12}H_5)[S_2O_4]O.BaO$

	verlangt	gefunden		
		I.	II.	III.
C	31,93	32,00	31,77	—
H	2,22	2,50	2,40	—
BaO	33,92	—	—	33,86.

Auch das Kupfer- und Bleisalz, aus dem Barytsalz dargestellt, zeigen, was Krystallisation, Löslichkeit und Bestän-

digkeit bei hoher Temperatur anbetrifft, die vollkommenste Uebereinstimmung mit den gleichnamigen Salzen der aus Benzol gewonnenen Phenylschwefelsäure. Das Kupfersalz schiefst aus concentrirter Lösung in dünnen hellblauen Blättchen an. Das Bleisalz krystallisirt in weifsen perlmutterglänzenden Schüppchen

Zu bemerken ist, dafs nascirender Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure die Chlorphenylschwefelsäure unverändert läfst; Kochen mit concentrirter Kalilauge verändert sie ebenfalls nicht. Ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt sie unter Kohlensäure- und Chlorentwickelung, jedoch nur in ganz concentrirter Lösung.

Das Bleisalz, mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht behandelt, wird gröfstentheils in nitrochlorphenylschwefelsaures Salz umgewandelt, theilweise zerlegt in schwefelsaures Bleioxyd und Chlorphenyl resp. Nitrochlorphenyl : $C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\\NO_4\end{Bmatrix}$, welches sich nach der Verdünnung mit Wasser mit demselben überdestilliren läfst und im Kühlrohr krystallinisch erstarrt. Zur Vergleichung stellte ich mit einer Salpetersäure von der nämlichen Concentration und Chlorphenyl das Nitrochlorphenyl dar und bestimmte die Schmelzpunkte.

Beide Nitrochlorphenyle verflüssigen sich bei 75° und erstarren bei 65-60° C., sie besitzen denselben angenehmen nitrobenzolartigen Geruch und weifse, etwas in's Gelbe spielende Farbe.

Die Salze der Chlorphenylschwefelsäure zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus, und vertragen insbesondere eine hohe Temperatur. Sie sind ohne Ausnahme leicht löslich in Wasser; die Alkalisalze lösen sich in merklicher Menge in absolutem Alkohol.

[illegible]schwefelsaures Natron : $\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]O$.

[illegible] Es wurde durch Neutralisation der freien [illegible] mit kohlensaurem Natron erhalten. Die wässerige Lösung [illegible] starkem Einengen würfelähnliche durchsichtige Kry[illegible] welche schon über Schwefelsäure durch Wasserverlust [illegible] und bei 100° sämmtliches Krystallwasser verlieren.

[illegible] Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und geglüht, gaben 0,102 $NaOSO_3$.

[illegible] Grm. des lufttrockenen Salzes auf 100° erhitzt verloren an Gewicht 0,0645 HO.

	Berechnet	Gefunden
NaO	14,45	14,34
HO	7,74	8,1.

[illegible]schwefelsaurer Baryt : $\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]O.BaO$

[illegible] Durch Neutralisation der freien Säure mit Barytwasser erhalten, krystallisirt aus wässeriger Lösung in perlmutterglänzenden Schüppchen.

[illegible] Grm. des zwischen Fließpapier und über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,168 CO_2 und 0,0405 HO.

[illegible] Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,139 $BaOSO_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	25,89	25,73
H	2,22	2,52
BaO	29,33 (Salz wasserfr.)	29,23.

[illegible]schwefelsaures Bleioxyd : $\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]O$.

[illegible] Das Salz krystallisirt bei dem langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in großen blätterigen Massen, die bei 100° sämmtliches Krystallwasser verlieren. Der trockenen Destillation unterworfen wird schweflige Säure frei und geringe Mengen von Phenyloxydhydrat nebst einer dem Chlorphenyl ähnlich riechenden Substanz treten auf.

1,191 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren an Gewicht 0,071 HO entsprechend 5,96 pC. HO, berechnet 5,75 pC. HO.

Chlorphenylschwefelsaures Kupferoxyd: $\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]O.$ CuO + 5 HO. — Ist aus dem Barytsalz durch genaues Ausfällen mit Kupfervitriol dargestellt. Die wässerige Lösung besitzt eine gelblich-grüne Farbe. Auf dem Wasserbade eingedampft und über Schwefelsäure gestellt krystallisirt es in kleinen weifslich-grünen Nadeln.

0,452 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,0833 CuO.

1,14 Grm. des lufttrockenen Salzes bis auf 140° erhitzt verloren an Gewicht 0,162 HO.

	berechnet	gefunden
CuO	17,78	18,42
HO	16,83	16,82.

Chlorphenylschwefels. Silberoxyd: $\left[C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right][S_2O_4]O.AgO.$

Durch Auflösen von frisch gefälltem Silberoxyd in der freien Säure erhalten, krystallisirt aus der gesättigten Lösung in grauweifsen perlmutterglänzenden Schüppchen, die sich am Licht langsam schwarz färben :

0,4778 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,2283 AgCl.

	berechnet	gefunden
Ag	36,06	35,96.

Ich versuchte noch, das Chlorid der Chlorphenylschwefelsäure, resp. die Chlorphenylschwefelsäure selbst durch Behandlung von Phenyloxydschwefelsäure mit Fünffach-Chlorphosphor darzustellen, zugleich mit der Absicht, um zu prüfen, ob die Phenyloxydschwefelsäure sich gegen Fünffach-Chlorphosphor eben so verhält wie die Aetherschwefelsäure.

Nachstehende Versuche zeigen, dafs der Procefs bei der Wirkungsweise des Chlorphosphors auf Phenyloxydschwefelsäure anders verläuft. Trockenes phenyloxydschwefelsaures

Kali wurde mit 2 Aeq. PCl_5 in einem geräumigen Kolben gut gemischt. Die Reaction begann schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem Verflüssigung eingetreten war, wurde mit aufwärts gerichtetem Kühler im Oelbade mehrere Stunden lang erhitzt, bis nach dem Erkalten kein Fünffach-Chlorphosphor sich mehr ausschied. Ein Theil des erhaltenen Products der Destillation unterworfen, erlitt, nachdem das Phosphoroxychlorid zum gröfsten Theil überdestillirt war, von 150° an eine vollständige Zersetzung unter Abscheidung von viel Kohle.

Eine andere Portion wurde auf 120° erhitzt, und ein rascher Strom Kohlensäure zwei Stunden lang darüber geleitet. Es hinterblieb eine dunkel gefärbte, dicke, fadenziehende Masse, deren Geruch das Vorhandensein einer chlorhaltigen Verbindung anzeigte. Mit Wasser behandelt, emulsirte sämmtliche Substanz zwei Tage lang, wonach ein Theil derselben sich wieder abschied. Auf freie Schwefelsäure geprüft zeigten sich einmal Spuren, bei einem andern Versuch merkliche Mengen.

Der Rest des vermeintlichen Chlorids wurde zur Trennung von Chlorkalium mit wasserfreiem Aether ausgezogen; nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein ziemlich dünnflüssiger Rückstand, der, qualitativ geprüft, starke Reactionen auf Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigte, auf letztere auch dann noch, als zuvor mit Wasser geschüttelt war, um die letzten Spuren von Phosphoroxychlorid zu entfernen.

Im Falle sich irgend erhebliche Mengen von Chlorphenylschwefelsäurechlorid gebildet hatten, mufste dieses bei der Behandlung mit Wasser unter Salzsäureentwickelung sich umsetzen in Chlorphenylschwefelsäure und als solche nachweisbar sein, da diese, wie oben ersichtlich, eine grofse Beständigkeit besitzt.

Zu dem Behufe wurde ein Theil der zähflüssigen Substanz anhaltend mit Wasser gekocht, wobei sich der Geruch nach Phenylsäure entwickelte; ungefähr ein Viertel der angewandten Quantität war nicht in Lösung zu bringen. Vom Ungelösten abfiltrirt, ward das Filtrat zur Fortschaffung der Salzsäure auf dem Wasserbade eingeengt und dann bis zur Neutralisation mit kohlensaurem Kali versetzt und zur Trockne verdampft. Aus der fein gepulverten Masse liefs sich mit absolutem Alkohol eine grauweifse amorphe Substanz ausziehen, die, auch in wenig Wasser gelöst, nicht zur Krystallisation zu bringen war und bei dem Verdampfen zur Trockne Harzconsistenz und einen den Chlorphenylsäuren sehr ähnlichen Geruch zeigte.

Versuche, die gewünschte Reaction mit Phosphoroxychlorid herbeizuführen, ergaben dieselben unbestimmten Producte. Ebenso erwies sich der Versuch erfolglos, anstatt des Kalisalzes die möglichst getrocknete freie Säure direct mit einem Ueberschusse von Fünffach-Chlorphosphor zu behandeln.

Das starke Bestreben der nascirenden Phosphorsäure, sich mit Phenyloxyd zu verbinden, scheint die Zersetzung eines grofsen Theils der Phenyloxydschwefelsäure zur Folge zu haben.

Bei der Darstellung von Chlorphenyl bleibt in der Retorte eine verhältnifsmäfsig grofse Menge Rückstand. Er besteht der Hauptsache nach aus phosphorsaurem Phenyloxyd, gemengt mit phosphorsäurereicheren Verbindungen, wahrscheinlich Di- und Monophenyloxydphosphorsäure. Versucht man, wenn alles Chlorphenyl überdestillirt ist, den Retorteninhalt gleichfalls zu verflüchtigen, so werden zwischen 300° bis 400° reichliche Mengen von Phenyloxydhydrat frei,

und es tritt ein Zeitpunkt ein, wo auch bei dem stärksten Feuer eines guten Gasofens vom braun-schwarzen Rückstande nichts mehr abdestillirt. Der Phosphorsäurephenyläther läfst sich daher unzersetzt nicht destilliren.

Die Reindarstellung desselben gelingt leicht auf folgendem Wege.

Nach Entfernung des Chlorphenyls durch Erhitzen bis auf 250° wird der noch lauwarme Rückstand in einem Cylinder so lange mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, bis kein Natronsalz mehr entsteht, nachher einigemale mit Wasser behandelt und dann mit Aether ausgezogen. Bei dem Verdunsten des Aethers krystallisirt das phosphorsaure Phenyloxyd als zusammenhängende, aus kleinen durchsichtigen Nadeln bestehende Masse aus. Durch mehrmaliges Pressen zwischen Fliefspapier und Hinstellen über Schwefelsäure erhält man die Krystallmasse völlig weifs und trocken. Eine Phosphorsäurebestimmung überzeugte mich von der Reinheit des erhaltenen Products :

0,8389 Grm. Substanz nach Carius' Methode mit Salpetersäure oxydirt, gaben 0,2863 $2MgO.PO_5$.

Die Formel $(C_{12}H_5O)_3PO_5$ verlangt : 21,78 pC. PO_5,
gefunden : 21,80 „ „

Das phosphorsaure Phenyloxyd ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; es löst sich gleichfalls in heifser engl. Schwefelsäure klar auf und krystallisirt beim Erkalten in langen seideglänzenden Nadeln heraus.

Pulverisirt stellt es eine schneeweifse zusammenbackende Masse dar, die auf dem Wasserbade schmilzt und völlig geruchlos ist.

Sein Verhalten gegen starke Basen ist analog dem des phosphorsauren Aethyloxyds, mit dem Unterschiede, dafs nur *ein* Phenyl heraustritt und dadurch das Salz der Diphenyloxydphosphorsäure gebildet wird nach Gleichung :

$$(C_{12}H_5O)_3 . PO_5 + 2\,KO = \left\{\begin{matrix}(C_{12}H_5O)_2\\KO\end{matrix}\right\} . PO_5 + C_{12}H_5O . KO.$$

Bei nachherigem Zusatz von Salzsäure ist der Geruch nach Phenyloxydhydrat deutlich wahrnehmbar und ein Theil der in Wasser wenig löslichen Diphenyloxydphosphorsäure setzt sich als braunes Oel zu Boden.

Um durch die Analyse die oben angedeutete Zersetzung zu constatiren, wurde durch Kochen mit weingeistiger Barytlösung das Barytsalz dargestellt. Das Salz krystallisirt jedoch undeutlich und wiederholt davon ausgeführte Barytbestimmungen ergaben stets 1 pC. zu viel. Das Silbersalz, durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Digeriren der freien Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd auf dem Wasserbade erhalten, krystallisirt in seideglänzenden verschlungenen Nadeln und zeigt am Licht Beständigkeit. Eine Silberbestimmung führte zu dem erwarteten Resultate :

0,4745 Grm. des Salzes gaben 0,1879 AgCl.

Die Formel $\left\{\begin{matrix}(C_{12}H_5O)_2\\AgO\end{matrix}\right\} . PO_5$ verlangt 30,0 pC. Ag.

gefunden 29,8 pC. Ag.

Die Diphenyloxydphosphorsäure ist in Alkohol und Aether sehr löslich.

Wenn phosphorsaures Phenyloxyd nach der Formel : $(C_{12}H_5O_2)_3PO_2$ zusammengesetzt d. h. ein neutrales Derivat der Phosphorsäure wäre, welche drei Atome Oxyphenyl an Stelle von drei Atomen Sauerstoff enthielte, so hätte man erwarten können, dafs Brom nach der Gleichung :

$$(C_{12}H_5O_2)_3PO_2 + 6\,Br = (C_{12}H_5O_2 . Br)_3 + PO_2Br_3$$

einwirken würde. Der Versuch hat jedoch ein anderes Resultat gegeben.

10 Grm. phosphorsaures Phenyloxyd mit 15 Grm. Brom in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Oelbade einige Stunden lang auf 180° erhitzt, waren bei dem Herausnehmen noch wenig braun gefärbt. Bei dem Oeffnen entwich eine

grofse Menge Bromwasserstoffsäure und in der Röhre hinterblieb eine zähe Flüssigkeit, welche bis zur Entfärbung mit alkalischem Wasser gewaschen bald zu einer weifslichen Masse erstarrte. Das Waschwasser enthielt keine Phosphorsäure. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol wurde die Substanz in rein weifsen perlmutterglänzenden Schüppchen erhalten, die durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Trocknen im Vacuum alle anhängende Feuchtigkeit verloren.

0,6156 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,874 CO_2 und 0,161 HO.

Die Formel $\left[C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}O\right]_3 . PO_5$

	verlangt :	gefunden :
C	38,36 pC.	38,66 pC.
H	2,13 „	2,71 „

Die Reaction ist also nach Gleichung :

$$(C_{12}H_5O)_3 . PO_5 + 6\,Br = \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}O\right)_3 . PO_5 + 3\,HBr$$

verlaufen.

Die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen sind im Allgemeinen wenig geeignet, der Annahme Vorschub zu leisten, dafs die Phenylsäure als Oxyphenylwasserstoff zu betrachten sei. Sie unterstützen dagegen die Vorstellung, dafs sie wie die Alkohole ein wirkliches Oxydhydrat ist, wennschon die Phenyloxydschwefelsäure in mehreren Puncten von den Aetherschwefelsäuren abweicht.

L. Einfache Darstellung der Chlorsalylsäure;

von *Demselben.*

Das salicylsaure Methyloxyd (Gaultheriaöl) setzt sich, mit Fünffach-Chlorphosphor auf geeignete Weise behandelt,

der Hauptsache nach um in : Chlorsalylsäurechlorid, Chlormethyl und Salzsäure, wie folgende Gleichung verdeutlicht :

$$(C_{12}H_5O_2)[C_2O_2]O \cdot C_2H_3O + 2\,PCl_5$$
$$= (C_{12}\begin{cases}H_4\\Cl\end{cases}[C_2O_2]Cl + C_2H_3Cl + HCl + 2\,PO_2Cl_3.$$

Die Ausbeute ist sehr reichlich, wenn in nachstehender Weise verfahren wird.

Das Gaultheriaöl wird in einem mit kaltem Wasser gut abgekühlten geräumigen Kolben nach und nach mit zwei Aequivalent gepulvertem Fünffach-Chlorphosphor versetzt.

Die Reaction ist im Anfang heftig, mäfsigt sich aber bald und geht beim nachherigen Erhitzen des Wasserbades während mehrerer Stunden ruhig weiter. Wenn die Salzsäureentwickelung nachgelassen hat, wird der Kolben mit dem untern Ende eines Liebig'schen Kühlapparats verbunden, und erhitzt. Bei einen Tag lang fortgesetztem Kochen verschwindet der intact gebliebene Fünffach-Chlorphosphor sichtlich und zuletzt hört die Entwickelung von Salzsäure fast ziemlich auf. Wird hierauf der verflüssigte Kolbeninhalt der Destillation unterworfen, so steigt nach Uebergang des Phosphoroxychlorids die Temperatur rasch auf 230 bis 260°. Unter 240° besteht das Destillat zur Hälfte aus Chlorsalylsäurechlorid und zur andern Hälfte aus Salicylsäurechlorid, dessen Bildung zu vermeiden eben so wenig gelingt wie bei der Behandlung des salicylsauren Natrons mit Chlorphosphor. Gegen 300° verflüchtigen sich geringe Antheile von Chlorsalyltrichlorid.

Das über 220° Uebergegangene wird nach und nach in grofse Mengen kochendes Wasser gegossen. Unter bedeutend starker Salzsäureentbindung löst sich Alles bis auf Chlorsalyltrichlorid, welche Substanz als schweres braunes Oel am Gefäfsboden sich ansammelt. Beim Erkalten gesteht die Lösung zu einem weifsen Krystallbrei mit einem compacten braunen Kuchen am Boden, welcher ein Gemisch

von Chlorsalylsäure mit dem erwähnten Oele ist. Aus der geschmolzenen Masse können durch mehrmaliges Aufkochen mit Wasser beträchtliche Mengen von Chlorsalylsäure ausgezogen werden.

Um letztere von beigemischter Salicylsäure rein zu erhalten, ist Scheidung durch Krystallisation sehr langwierig, weil die Löslichkeit beider Säuren in Wasser wenig differirt.

Chlorsalylsäure braucht 881 Theile und Salicylsäure 1087 Theile Wasser von 0°C. zur Lösung.

Die Scheidung gelingt nach Beilstein (diese Annalen CXXXII, 311) besser mittelst der Kalksalze. Basisch-salicylsaurer Kalk ist in Wasser schwer, chlorsalylsaurer Kalk leicht löslich.

Der Aethyläther der Chlorsalylsäure läfst sich nach der gewöhnlichen Aetherificirungsmethode, mit Salzsäure, leicht rein darstellen. Er ist ein öliges, stark lichtbrechendes, im höchsten Grade angenehm riechendes Liquidum, welches constant bei 243° siedet.

LI. Ueber Oxyäthylendisulfonsäure und eine neue Bildung der Isäthionsäure;

von Dr. *Theodor Meves.*

Angeregt durch die von Dr. Weinhold über die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Phenyloxydschwefelsäure angestellten, S. 58 beschriebenen Versuche prüfte ich, wie im gleichen Falle die gewöhnliche Aetherschwefelsäure sich verhält. Ich mischte zu diesem Zwecke entwässerten reinen ätherschwefelsauren Baryt mit dem gleichen Gewicht, also überschüssiger, wasserfreier Schwefelsäure. Das

Gemisch erhitzte sich bedeutend und schwärzte sich unter theilweiser Zerstörung und unter Ausgabe von schwefliger Säure. Als die erste heftige Reaction vorüber war, erhitzte ich noch so lange im Wasserbade, bis die überschüssige wasserfreie Schwefelsäure verjagt war und die Masse nicht mehr nach schwefliger Säure roch.

Nach dem Erkalten wurde die zähe schwarze Masse in Wasser eingetragen und die stark saure Flüssigkeit mehrere Stunden gekocht, um etwa unzersetzt gebliebenes ätherschwefelsaures Salz zu zerstören. Die dunkelbraune Lösung wurde hierauf mit viel Wasser verdünnt und mit gepulvertem Witherit neutralisirt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Salzlösung gab nach dem Verdampfen, zuletzt im Wasserbade, zur völligen Trockne eine in Alkohol ganz unlösliche Salzmasse. Da dieses Salz, wie ich bald fand, aufser Baryt noch Kalk enthielt, so fällte ich die alkalischen Erden durch reines doppelt-kohlensaures Kali aus. Aus der nach Abdampfen der filtrirten Lösung erhaltenen Salzmasse zog heifser Alkohol ein in kleinen glänzenden, dem chlorsauren Kali ähnlichen Blättchen krystallisirendes Salz aus, welches ich, bei 100° C. getrocknet, analysirte.

0,418 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei 0,227 Kohlensäure und 0,125 Wasser.

0,403 Grm. mit Aetzkalk geglüht u. s. w. gaben 0,569 schwefelsauren Baryt.

0,297 Grm. gaben beim Glühen 0,1577 schwefelsaures Kali.

Die durch obige Analysen festgestellte procentische Zusammensetzung stimmt ganz mit der des ätherschwefelsauren Kali's überein.

		berechnet:	gefunden:
K	39	23,8	23,8
C_4	24	14,6	14,7
H_5	5	3,1	3,3
S_2	32	19,5	19,3
O_8	64	39,0	—
	164	100,0.	

Seine Eigenschaften und sein Verhalten sind jedoch von denen des ätherschwefelsauren Kali's sehr verschieden. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es und verkohlt bei ziemlich hoher Temperatur unter Verbreitung des Geruchs nach schwefliger Säure. Es giebt dabei keine Aetherflammen und hinterläfst nicht wie das ätherschwefelsaure Salz schwefelsaures Kali. Auch giebt es beim Erhitzen mit essigsaurem Kali keinen Essigäther.

Die nahe liegende Vermuthung, dafs dasselbe isäthionsaures Kali sein möchte, fand ich bei genauer vergleichender Prüfung durchaus bestätigt.

Obige Darstellungsweise der Isäthionsäure scheint mir einfacher und ergiebiger zu sein, als das gewöhnliche ziemlich umständliche Verfahren.

Ich versuchte nun, die Isäthionsäure durch weiter fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure in die zugehörende zweibasische Oxyäthylenschwefelsäure zu verwandeln:

$$\underbrace{(C_4H_5O_2)'[S_2O_4]O \cdot HO}_{\text{Isäthionsäure.}} + S_2O_6 = \underbrace{(C_4H_4O_2)''\begin{bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2 \cdot 2\,HO}_{\text{Oxyäthylendisulfonsäure.}}$$

Da die Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure kein günstiges Resultat gab, so übergofs ich trockenes isäthionsaures Kali mit einem grofsen Ueberschufs, etwa der dreifachen Menge stark rauchender Schwefelsäure. Das Salz wurde unter beträchtlicher Wärmeentwickelung von der Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung hernach noch zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei sich die Masse nur unbedeutend bräunte.

Dieselbe wurde nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, mit gepulvertem Witherit neutralisirt, und die filtrirte eingedampfte Salzlösung mit kohlensaurem Kali zersetzt. Das Filtrat setzte nach dem Eindampfen ein in büschelförmig

gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz ab, welches bei 100° C. getrocknet und analysirt folgende Resultate gab.

0,494 Grm. gaben 0,156 Kohlensäure und 0,079 Wasser.

0,268 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,541 schwefelsauren Baryt.

0,200 Grm. lieferten 0,329 Kaliumplatinchlorid.

Diese Zahlen passen ziemlich gut auf die Zusammensetzung des oxyäthylendisulfonsauren Kali's :

$$(C_4H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2 . 2\,KO.$$

		berechnet:	gefunden:
K_2	78	27,6	26,5
C_4	24	8,5	8,6
H_4	4	1,4	1,7
S_4	64	22,7	22,5
O_{14}	112	39,8	—
	282	100,0	

Dieses oxyäthylendisulfonsaure Kali ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Es zeichnet sich durch grofse Beständigkeit aus; man kann es bis auf 300° C. erhitzen, ohne dafs es verändert wird. Erst über 300° C. schwärzt es sich und verkohlt mit Zurücklassung von schwefelsaurem Kali.

Die freie *Oxyäthylendisulfonsäure* habe ich durch Zersetzen einer genau abgewogenen Menge des in Wasser gelösten Kalisalzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und Ausziehen des fast zur Trockne gebrachten Gemisches mit absolutem Alkohol in alkokolischer Lösung erhalten. Nach dem Verdunsten der mit Wasser vermischten alkoholischen Lösung hinterbleibt die Säure als dickflüssiges stark saures Liquidum. Es gelang mir nicht, sie zum Krystallisiren zu bringen.

Oxyäthylendisulfonsaurer Baryt: $(C_4H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2.2BaO$ (bei 100° C.) ist durch Neutralisiren der freien Säure mit

Aetzbaryt erhalten. Es krystallisirt dem Kalisalz ähnlich in sternförmig gruppirten Nadeln, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes gab folgende Zahlen :

0,431 Grm. gaben 0,114 K[illegible]ensäure und 0,049 Wasser.

0,469 Grm. mit Schwefelsäure versetzt gaben 0,312 schwefelsauren Baryt.

Aus obiger Formel berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

	berechnet:		gefunden:
Ba_2	137	40,2	40,0
C_4	24	7,0	7,2
H_4	4	1,2	1,3
S_4	64	18,9	—
O_{14}	112	32,7	—
	341	100,0.	

Das *Silbersalz*, durch Neutralisiren der freien Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Silber dargestellt, zersetzt und schwärzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei Lichtabschluſs.

Jene *Oxyäthylendisulfonsäure* ist mit der leicht zersetzbaren *Aethionsäure* genannten Säure nicht identisch, sondern bloſs isomer. Ich beabsichtige, noch ihr Verhalten gegen Chlorphosphor und die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf die voraussichtlich resultirenden beiden Chlorverbindungen: $(C_4H_2O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]Cl_2$ und $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]Cl_2$ zu prüfen, wie überhaupt diese Säure nach mehreren Richtungen hin weiter zu untersuchen.

LII. Untersuchung einiger Salze der Cyanessigsäure.

von *Demselben.*

Ueber die Verbindungen der Cyanessigsäure mit Metalloxyden liegen bis jetzt nur kurze Mittheilungen vor; ich unternahm es deshalb, mehrere derselben darzustellen und zu untersuchen.

Zur Darstellung der Cyanessigsäure diente folgende Methode: 250 Grm. Monochloressigäther wurden mit einer Lösung von 300 Grm. Cyankalium in 1200 Grm. Wasser in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Kühler im Oelbade so lange erhitzt, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden war; sodann der etwa noch unzersetzt gebliebene Aether abdestillirt.

Man erhält so eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche am Zweckmäfsigsten genau neutralisirt, im Wasserbade etwa bis zur Hälfte ihres Volumens eingedampft und sodann von dem ausgeschiedenen schwarzen Niederschlage abfiltrirt wird. Das Filtrat dampft man wiederum auf die Hälfte ein, läfst erkalten, fügt verdünnte Schwefelsäure im Ueberschufs hinzu, und extrahirt so oft mit Aether, als dieser noch etwas aufnimmt. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen beim Abdestilliren des Aethers die rohe Cyanessigsäure als dunkelbraune Flüssigkeit. Behufs Darstellung der reinen Säure löst man das rohe Product in Wasser, versetzt mit kohlensaurem Bleioxyd, um etwa gebildete Malonsäure zu entfernen, filtrirt, fällt durch Schwefelwasserstoff das Blei, dampft dann zuerst im Wasserbade und schliefslich im Vacuum über Schwefelsäure ab. Man erhält so krystallisirte, nur noch weingelb gefärbte reine Cyanessigsäure.

Dieselbe bildet mit den Metalloxyden, mit Ausnahme des Silberoxyds und Quecksilberoxyds, in Wasser sehr leicht lösliche Salze.

Diese wurden entweder direct durch Sättigen der Säure mit den Oxyden der kohlensauren Salze, oder indirect durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten Cyanessigsäurelösung mit den neutralen Salzlösungen erhalten.

Cyanessigsaures Kali wurde durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kali dargestellt; es ist sehr leicht löslich und zerfliefst an der Luft, und konnte deshalb nicht krystallisirt erhalten werden.

Zur Analyse wurde das bei 100° C. getrocknete Salz genommen :

0,578 Grm. gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, 0,620 Kohlensäure und 0,105 Wasser.

0,481 Grm. des Salzes gaben 0,0533 Stickstoff.

0,363 Grm. lieferten 0,250 schwefelsaures Kali.

Die Formel $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O.KaO$ verlangt :

	berechnet :	gefunden :
C	29,26	29,3
H	1,7	2,3
N	11,38	11,08
KaO	38,2	37,2

Cyanessigsaurer Baryt wurde durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in der Säure gewonnen. Dieses Salz ist gleichfalls nicht gut krystallisirt zu erhalten.

Zur Analyse wurde dasselbe bei 100° C. getrocknet :

0,677 Grm. gaben 0,588 Kohlensäure und 0,098 Wasser.

0,415 Grm. gaben 0,262 kohlensauren Baryt.

0,518 Grm. gaben 0,0396 Stickstoff.

Die Formel $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O.BaO$ verlangt :

	berechnet :	gefunden :
C	23,6	23,68
H	1,3	1,61
N	9,18	7,65
BaO	50,0	49,0

Der zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt rührt vermuthlich von einer Zersetzung des Salzes beim Trocknen her.

Cyanessigsaures Zinkoxyd. — Das Salz wurde erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxyd in der Säure; es krystallisirt erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure in undeutlichen Krystallen.

0,18 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,053 Zinkoxyd = 29,4 pC.

0,2145 Grm. gaben 0,023012 Stickstoff.

0,488 Grm. gaben 0,48 Kohlensäure und 0,139 Wasser.

Die Formel $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O\,.\,ZnO$

	verlangt	gefunden
C	26,76	26,82
H	1,8	2,93
N	10,4	10,2
ZnO	30,1	29,4.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 100° C. 12,8 pC. Krystallwasser; es enthält also zwei Aequivalente desselben und bekommt die Formel :

$$C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O\,.\,ZnO + 2\,aq.$$

Cyanessigsaures Kupferoxyd wurde durch Auflösen von frisch gefälltem Kupferoxyd in der Säure erhalten; es ist das am wenigsten leicht lösliche Salz und krystallisirt in kleinen grünen Nadeln. Das Salz verlor beim Erhitzen auf 100° C. nicht an Gewicht.

0,359 Grm. desselben gaben 0,409 CO_2 und 0,0755 HO.

0,456 Grm. desselben gaben 0,0528 N.

0,272 Grm. desselben gaben 0,089 CuO.

Die Formel $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O\,.\,CuO$

	verlangt	gefunden
C	31,1	31,0
H	1,74	2,1
N	12,2	11,6
Cu	27,4	26,5.

Cyanessigsaures Silberoxyd wurde durch Fällen einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer durch Ammoniak neutralisirten Lösung von Cyanessigsäure als ein schwefelgelber Niederschlag erhalten; schon beim geringsten Erwärmen zersetzt es sich.

0,137 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,092 Kohlensäure.

0,252 Grm. gaben 0,0168 N.

0,279 Grm. gaben 0,1515 Ag.

Die Formel $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O \,.\, AgO$

	verlangt	gefunden
C	18,75	18,3
N	7,29	6,8
Ag	56,2	55,4.

Cyanessigsaures Quecksilberoxyd (basisches Salz) wurde wie das Silbersalz aus neutraler salpetersaurer Quecksilberoxydlösung erhalten; es stellt ein weifses Pulver dar, an dem unter dem Mikroscop nichts Krystallinisches zu erkennen ist.

0,26 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,085 Kohlensäure.

0,295 Grm. gaben 0,225 Ag.

0,480 Grm. gaben 0,02154 N.

Obige Zahlen führen zu der Formel : $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O \,.\, HgO + 2\,HgO.$

	berechnet		gefunden
C	36	9,0	9,0
H_2	2	0,5	—
N	14	3,5	4,4
Hg_2	300	75,0	76,3
O_6	48	12,0	—
	400	100,0.	

Cyanessigsaures Bleioxyd wurde erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd in der

Säure. Es schiefst nach längerem Stehen über Schwefelsäure in spiefsigen Krystallen an.

0,474 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,3325 Kohlensäure und 0,069 Wasser.

0,231 Grm. lieferten 0,017774 N.

0,383 Grm. lieferten 0,2005 Pb.

Die Formel $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O.PbO$

	verlangt	gefunden
C	18,3	19,1
H	1,5	1,6
N	7,1	7,7
Pb	52,7	52,35.

0,487 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bis 100° C. erhitzt 3,7 pC. Wasser; es enthält mithin 1 Aeq. Krystallwasser.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

42) Ueber die bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure und ihrer Homologen auftretenden Nebenproducte;

von *Robert Otto.*

Bekanntlich betrachtet Kolbe die Acetone als Verbindungen, welche von 1 Atom der zweibasischen Kohlensäure in der Weise deriviren, dafs sie an Stelle der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure zwei Alkoholradicale enthalten. Geleitet von dieser Voraussetzung hatte Kalle *) auf Kolbe's Veranlassung aus dem Chlorüre der

*) Diese Annalen CXIX, 153.

Benzoësäure durch Behandlung desselben mit Zinkäthyl ein gemischtes Aceton — das *Benzyläthylaceton* — erhalten, zu derselben Zeit, wo Freund *) nach dem gleichen Verfahren aus dem Chlorür der Essigsäure durch Einwirkung von Zinkmethyl das *Acetylmethylaceton* gewann und zeigte, dafs nach dieser Methode sich *ganz allgemein* die Acetone darstellen liefsen. Allerdings ging Freund dabei von einer anderen, bereits früher von Chiozza **) im Jahre 1853 angedeuteten Idee aus.

Unter der Voraussetzung, dafs — „in gleicher Weise aus den Chlorüren der gleichnamigen organischen Derivate der Schwefelsäure den Acetonen analog zusammengesetzte Körper entstehen würden, welche statt des Carbonyls (C_2O_2) das Sulfonyl (C_2O_4) ***) enthielten, im Uebrigen jedoch den Acetonen gleich constituirt sein würden" — liefs Kalle †) auf das *Chlorür der Benzolschwefelsäure Zinkäthyl* einwirken. Die Zersetzung verlief jedoch in ganz anderer Weise; es entstand kein Aceton, sondern unter gleichzeitiger Bildung von *Chloräthyl benzolschwefligsaures Zink*. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen den Vorgang.

$$2\,C_6H_5ClSO_2 + (C_2H_5)_2Zn \text{ sollten geben } ZnCl_2 + 2\left\{\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$$

acetonartige Verbindung.

$$2\,C_6H_5ClSO_2 + (C_2H_5)_2Zn \text{ gaben } 2\,C_2H_5Cl + C_{12}H_{10}ZnS_2O_4$$

benzolschwefligsaures Zink.

Aufser dem Zinksalz der benzolschwefligen Säure wurde eine kleine Menge eines in Wasser und Salzsäure unlöslichen, „unangenehm süfslich" riechenden Oeles erhalten, welches der rohen Säure mechanisch anhing, die ihrer Krystallisation

*) Diese Annalen CXV, 22 und CXVIII, 1.

**) Daselbst LXXXV, 233.

***) C = 6; O = 8; S = 16.

†) Diese Annalen CXV, 354 und CXIX, 153.

aus heifsem Wasser voraufgehende Trübung verursachte, jedoch aus Mangel an Substanz nicht näher untersucht werden konnte. Kalle vermuthet, dafs dieses vielleicht der von ihm gesuchte *acetonartige Körper* sei, und hebt hervor, dafs sich von demselben um so mehr zu bilden scheine, je stärker sich das Gemisch von Sulfobenzolchlorür, Zinkäthyl und Aether bei der Reaction erhitze. Das ist Alles, was von Kalle in Bezug auf diesen Körper angegeben worden ist.

Neuerdings wurde bekanntlich von mir zuerst die benzolschweflige Säure, dann aber auch eine Anzahl mit dieser homologer Säuren nach einem weit einfacheren und ausgiebigeren Verfahren, durch Einwirkung von *Natriumamalgam* auf die in reinem Aether gelösten *Chlorüre der Benzolschwefelsäure* und ihrer *Homologen* dargestellt. Gleich bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure beobachtete ich das Auftreten eines eigenthümlichen, in Wasser und Säuren unlöslichen ölförmigen Körpers, dessen Eigenschaften mit den von Kalle für sein Nebenproduct angegebenen übereinzustimmen schienen, so dafs ich vermuthen durfte, dafs beide vielleicht *identisch* seien. Durch eine von Herrn Dr. Kalle selbst bereitwilligst vorgenommene Vergleichung beider Präparate hat sich dieses bestätigt *).

Die Zusammensetzung ist jedoch nicht die von Kalle vermuthete; sie wird durch die empirische Formel $C_8H_8SO_2$

*) Herr Prof. Kolbe, welchem ich eine Probe dieses Körpers mit der Bitte zugehen liefs, mir mitzutheilen, ob derselbe mit dem von Kalle beobachteten identisch sei, hatte die grofse Güte, sich deshalb direct an Herrn Dr. Kalle zu wenden. Dieser schrieb ihm: „Das Oel von Otto habe ich möglichst genau (nach Geruch u. s. w.) untersucht und glaube mit Sicherheit behaupten zu können, dafs es dem von mir erhaltenen Nebenproducte ganz entspricht. Der Geruch ist, besonders beim Erhitzen, so characteristisch, dafs er nicht leicht mit etwas Anderem zu verwechseln ist."

ausgedrückt. Bei der Darstellung der toluol-, xylol- und cumolschwefligen Säure nach demselben Verfahren resultiren homologe Nebenproducte; ja selbst bei der Darstellung der naphtylschwefligen Säure wurde ein solches erhalten *).

Nebenproduct bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure **).

Wird das bei Einwirkung von Natriumamalgam auf das in reinem Aether gelöste Sulfobenzolchlorür resultirende Gemisch von benzolschwefligsaurem Natrium, Chlornatrium und metallischem Quecksilber nach dem Abdestilliren des Aethers und Entfernung des Quecksilbers mit Wasser übergossen und mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich neben einer grauen, schwammigen, aus fein vertheiltem Quecksilber bestehenden Masse und der benzolschwefligen Säure — A — ein gelbliches ölförmiges Product ab und kann zum gröfsten Theile mechanisch von dem Festen getrennt werden; die Mutterlauge liefert bei weiterem Eindampfen eine neue Menge

*) Bei der grofsen Aehnlichkeit der von dem Naphtalin sich ableitenden Verbindungen mit den Derivaten des Benzols lag es nahe, zu versuchen, ob sich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das Chlorür der Naphtalinschwefelsäure eine der benzolschwefligen Säure entsprechende naphtalinschweflige Säure darstellen lasse. Dem ist in der That so. Die genauere Untersuchung dieser Säure behalte ich mir vor. Es dürfte nicht uninteressant sein, gleich hier zu erwähnen, dafs das Sulfonaphtalinchlorür sich gegen in *alkalischer* Flüssigkeit einwirkenden nascirenden Wasserstoff wesentlich anders verhält, als das Sulfobenzolchlorür. Während dieses in Salzsäure und Sulfobenzolsäure zerfällt, spaltet sich jenes in schweflige Säure und Naphtalin. Gegen in *saurer* Lösung einwirkenden nascirenden Wasserstoff verhalten sich bekanntlich beide Chlorüre gleich. Das Sulfobenzolchlorür geht dabei in Phenylsulfhydrat, das Sulfonaphtalinchlorür in das entsprechende Naphtylsulfhydrat über.

**) Vgl. auch diese Annalen CXLI, 365 und CXLII, 92.

Säure und Oel; die letzten Reste derselben kann man der kochsalzhaltigen Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entziehen. Löst man die rohe, mit A bezeichnete Säure in heifsem Wasser auf, so bleibt ebenfalls eine nicht unbeträchtliche Menge des ölförmigen Productes, welches bei der Krystallisation von der benzolschwefligen Säure mechanisch eingeschlossen war, ungelöst.

Das so gewonnene Oel ist nicht rein, es enthält noch benzolschweflige Säure beigemengt; man wascht dasselbe mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natrium, dann zur Entfernung der salzartigen Beimengungen wiederholt mit kaltem Wasser, und löst es endlich in reinem Aether. Beim Verdunsten desselben bleibt es rein zurück.

Bei der Analyse des im Vacuo neben Schwefelsäure getrockneten Productes wurden folgende Resultate erhalten.

I. 0,2575 Grm. gaben 0,5275 CO_2 und 0,112 H_2O.
II. 0,2565 Grm. „ 0,5230 CO_2 und 0,113 H_2O.
III. 0,3070 Grm. „ 0,630 CO_2 und 0,1215 H_2O.
IV. 0,2030 Grm. „ 0,423 CO_2 und 0,0945 H_2O.
V. 0,2230 Grm. „ 0,3270 $SBaO_4$.
VI. 0,290 Grm. „ 0,4115 $SBaO_4$.
VII. 0,3470 Grm. „ 0,7265 CO_2 und 0,160 H_2O.

Die Analysen waren mit bei fünf verschiedenen Bereitungen gewonnenem Materiale angestellt. Aus den Resultaten derselben ergiebt sich die Formel $C_8H_8SO_2$.

	Berechnet		Gefunden						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_8	96	57,1	55,8	55,6	55,9	56,8	—	—	57,1
H_8	8	4,7	4,8	4,9	4,4	5,2	—	—	5,1
S	32	19,1	—	—	—	—	20,9	19,5	—
O_2	32	19,1	—	—	—	—	—	—	—
	168	100,0.							

Die Resultate der Analyse stimmen, so gut es die Natur des Körpers erlaubt, zu der aufgestellten Formel. An der

Richtigkeit derselben kann nicht wohl gezweifelt werden, da die Zersetzungsproducte der Verbindung zu derselben stimmen und die als Nebenproduct bei der Darstellung der toluolschwefligen Säure entstehende homologe, wegen ihrer grofsen Krystallisationsfähigkeit leicht rein darzustellende Verbindung, wie aus den sehr gut stimmenden Analysen hervorgeht, ohne allen Zweifel nach der Formel $C_9H_{10}SO_2$ zusammengesetzt ist.

Ich nenne das bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure entstehende Nenbenproduct *Sulfophenylenäthylen*, das bei der Darstellung der toluolschwefligen Säure sich bildende um CH_2 reichere *Sulfotoluylenäthylen*, und schreibe die Formeln der Verbindungen demgemäfs $\left.\begin{matrix}C_6H_4SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}C_7H_6SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}$.

Man gewinnt das Sulfotoluylenäthylen in derselben Weise wie das Sulfophenylenäthylen, und reinigt es durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heifsem absolutem Alkohol, woraus es in schönen weifsen Krystallen anschiefst. Diese wurden zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2100 Grm. gaben 0,4570 CO_2 und 0,1105 H_2O.

II. 0,4490 Grm. gaben 0,590 $SBaO_4$.

III. 0,2345 Grm. von einer anderen Bereitung gaben 0,510 CO_2 und 0,122 H_2O.

IV. 0,3380 Grm. gaben 0,4460 $SBaO_4$,

woraus sich die Formel $C_9H_{10}SO_2$ ergiebt:

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_9	108	59,3	59,3	—	59,3	—
H_{10}	10	5,5	5,8	—	5,8	—
S	32	17,6	—	17,8	—	18,1
O_2	32	17,6	—	—	—	—
	182	100,0.				

Sulfophenylenäthylen.

Eigenschaften. — Das Sulfophenylenäthylen bildet ein schwach gelbliches, eigenthümlich unangenehm süfslich

riechendes Oel, schwerer als Wasser und darin unlöslich, mischbar in jedem Verhältnisse mit Aether, Alkohol und Benzol. In heifsem Wasser ist es etwas löslich; die Lösung wird beim Erkalten anfangs milchig und klärt sich erst nach und nach unter Abscheidung gröfserer Oeltröpfchen. In einer wässerigen Lösung von benzolschwefliger Säure scheint es auch in der Kälte reichlich löslich zu sein. Erhitzt man es in einem Röhrchen für sich, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle, Bildung eines öligen, widerlich rettigähnlich riechenden Destillats und Entwickelung von schwefliger Säure. Mäfsig verdünnte Salpetersäure, verdünnte Kalilauge, sowie weingeistiges Ammoniak scheinen auch in höherer Temperatur die Verbindung nicht zu zersetzen; mit saurem schwefligsaurem Alkali vereinigt sie sich nicht. Rauchende Schwefelsäure löst sie schon in der Kälte; die farblose Lösung wird beim Erwärmen nach und nach prächtig violettblau; bei Wasserzusatz verschwindet diese Färbung wieder, es wird ein gelblicher amorpher Körper gefällt; wird die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum gesättigt, so enthält das Filtrat vom schwefelsauren Baryum ein organisches Baryumsalz.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff. — Ich vermuthete, dafs das Sulfophenylenäthylen durch nascirenden Wasserstoff im Sinne folgender Gleichung zersetzt werden würde:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right| + 6\,H \text{ sollten geben } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right|S + 2\,H_2O.$$

Aethylphenylsulfür.

Dem ist aber nicht so; vielmehr entstehen *Aethylalkohol* und *Phenylsulfhydrat*. Die Zersetzung geht in folgender Weise vor sich:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right| + 6\,H \text{ geben } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right|S + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right|O + H_2O.$$

Das Sulfophenylenäthylen wurde in eine am unteren Ende eines Kühlers befindliche, lebhaft Wasserstoff entwickelnde Mischung von Zink und Schwefelsäure gebracht und mit dieser einige Stunden gelinde erwärmt, während man durch wiederholten Zusatz von Schwefelsäure die Gasentwickelung im Gange erhielt. Dann wurde die Mischung der Destillation unterworfen, es ging in das Destillat — D — eine beträchtliche Menge eines äufserst widerlich riechenden, mit Wasser nicht mischbaren Oels über, welches von diesem getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer destillirt wurde. Nach zweimaliger fractionirter Destillation ging die gröfste Menge desselben zwischen 170 und 173° über. Es bildete eine wasserhelle, stark lichtbrechende, äufserst widerlich stinkende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, darin etwas löslich, mit Alkohol und Aether mischbar, und erwies sich mit dem von Vogt*) zuerst durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff aus Sulfobenzolchlorür dargestellten, von ihm *Benzylsulfhydrat* genannten Producte als identisch. Obgleich der Siedepunkt des aus Sulfophenylenäthylen entstehenden Mercaptans (170 bis 173°) etwas höher lag, als der von Vogt für sein Product angegebene — (Vogt sagt: „es siedet bei nahezu 165°) —, so kann im Hinblick auf die sonstige Uebereinstimmung der Eigenschaften an der Identität beider Verbindungen füglich nicht gezweifelt werden.

Essigsaures Blei giebt mit der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats einen voluminösen gelben Niederschlag, welcher beim Trocknen zu einer krystallinischen glänzenden Masse wird. Schon das Wasser, welches über dem Mercaptan gestanden hat, wird durch Bleilösung gelb gefällt; ja es genügt,

---

* Diese Annalen CXIX, 142.

wie auch Vogt angiebt, einen mit Bleilösung befeuchteten Papierstreifen in eine von dem Dampfe dieser Verbindung erfüllte Atmosphäre zu bringen, um auf dem Streifen sofort die gelbe Bleiverbindung entstehen zu sehen.

0,410 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Bleiverbindung gaben 0,2920 $SPbO_4$ = 48,6 pC. Pb.

Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\Pb\end{matrix}\right\}S_2$ verlangt 48,8 pC. Pb.

Aus dem Mercaptane habe ich schliefslich zur ferneren Constatirung der Identität durch Einwirkung von Salpetersäure in der von Vogt angegebenen Weise das *Bisulfür* dargestellt; Zusammensetzung und Eigenschaften stimmten zu dem Vogt'schen Bisulfür.

Vogt empfiehlt zur Oxydation des Sulfhydrats Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. anzuwenden. Mir hat es bei Anwendung einer so concentrirten Säure selbst bei wiederholter Anstellung des Versuches und sorgfältigster Beobachtung der von Vogt angegebenen Mafsregeln nie gelingen wollen, das Bisulfür zu erhalten; stets wurde die Reaction weiter getrieben und statt des Bisulfürs ein anderes nicht krystallisirbares Product erhalten. Ich empfehle eine schwächere Säure von 1,11 bis 1,12 spec. Gew. Man erwärmt mit dieser das Mercaptan, bis es sich dunkel zu färben beginnt, und entfernt dann sogleich vom Feuer; die Reaction geht von selbst unter heftigem Stofsen bis zu Ende; beim Erkalten erstarrt das Oel, wird mit Wasser gewaschen und aus heifsem Alkohol krystallisirt.

Das Bisulfür bildet kleine weifse Nadeln, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Es schmilzt bei 60 bis 61° und ist unzersetzt destillirbar. Mit Zink und Schwefelsäure zusammengebracht wird es leicht wieder in Sulfhydrat übergeführt.

0,2190 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,5240 CO_2 und 0,097 H_2O.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	66,0	65,2
H_{10}	10	4,6	4,9
S_2	64	29,4	—
	218	100,0.	

In dem oben mit D bezeichneten Destillate befindet sich aufser Phenylsulfhydrat *Aethylalkohol*. Die Nachweisung desselben geschah in folgender Weise.

Nach Entfernung des Mercaptans wurde das Destillat, um es von den letzten Spuren Phenylsulfhydrats zu befreien, mit Quecksilberoxyd geschüttelt, bis es vollständig geruchlos geworden war, sodann längere Zeit mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erwärmt, die entstandene Essigsäure abdestillirt, das Destillat mit feuchtem Silberoxyd neutralisirt; das Filtrat vom Chlorsilber hinterliefs ein gut krystallisirendes organisches Silbersalz, welches mit Schwefelsäure übergossen augenblicklich unter Entwickelung stehend riechender Dämpfe von freier Essigsäure zersetzt wurde. Die Gegenwart von Alkohol in dem Destillate dürfte hiernach wohl als erwiesen angesehen werden.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure. — Gewöhnliche, mäfsig verdünnte Salpetersäure scheint auf Sulfophenylenäthylen *nicht* einzuwirken. Trägt man die Verbindung hingegen in rauchende Salpetersäure ein, so findet augenblicklich eine äufserst heftige Reaction ohne Zuführung von Wärme statt; dampft man dann die erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade ein, bis alle Salpetersäure entwichen, so löst sich der Rückstand mit Ausnahme einer kaum wägbaren Menge eines taigig krystallinischen Körpers, welcher dem Geruche nach

zu urtheilen aus einem Gemische von *Nitro-* und *Binitrobenzol* besteht, klar in Wasser auf. Die Flüssigkeit enthält *Nitrosulfobenzolsäure*, vielleicht auch noch Spuren von *Pikrinsäure*. Zur Nachweisung der Nitrosulfobenzolsäure wurde aus der Flüssigkeit das Baryumsalz dargestellt, durch Umkrystallisiren gereinigt und analysirt.

Bei 140° getrocknet:

0,1865 Grm. gaben 0,0810 $SBaO_4$.

0,4395 Grm. „ 0,4280 CO_2 und 0,078 H_2O.

Diese Zahlen stimmen für nitrosulfobenzolsaures Baryum: $\left.\begin{matrix}[C_6H_4(NO_2)]_2\\(SO_2)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	26,6	26,5
H_8	8	1,5	1,7
N_2	28	5,2	—
S_2	64	11,8	—
Ba	137	25,3	25,4
O_{10}	160	29,6	—
	541	100,0.	

Die Erklärung des bei Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfophenylenäthylen vor sich gehenden Processes ist leicht. Es findet zunächst unter Aufnahme von Wasser Bildung von *Sulfobenzolsäure* und *Alkohol* statt; jene wird durch weitere Einwirkung der Salpetersäure in *Nitrosulfobenzolsäure*, dieser in eine *Menge anderer Producte* übergeführt. Die erste Phase des Processes veranschaulicht die folgende Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\} + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Nitrobenzol und Pikrinsäure sind Producte, welche durch noch weiter gehende Processe aus der Sulfobenzolsäure entstanden sein werden.

Sulfotoluylenäthylen.

Eigenschaften. — Das Sulfotoluylenäthylen ist, wie schon oben bemerkt wurde, durch sein grofses Krystallisationsvermögen vor der entsprechenden Benzolverbindung ausgezeichnet. Es bildet weifse, stark glänzende, harte schiefe rhombische Säulen, die oft mehrere Linien grofs sind, sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, Aether und Benzol lösen. Schmelzpunkt 75 bis 76°. Beim Erhitzen in einem Glasröhrchen schmilzt die Verbindung, färbt sich violett, braun, dann schwarz, und es sammelt sich in dem kälteren Theile des Röhrchens ein Anfangs ölförmiges, beim Erkalten krystallinisch werdendes Destillat an; zugleich tritt schweflige Säure und ein eigenthümlicher, mercaptanähnlicher Geruch auf. Concentrirte (rauchende) Schwefelsäure löst die Verbindung schon in der Kälte; erwärmt man nun die Lösung ganz allmälig, so wird sie prachtvoll violettroth; verdünnt man sie darauf ganz vorsichtig mit Wasser, so wird sie intensiv indigblau, bei weiterem Wasserzusatz rosenroth, und es scheidet sich schliefslich in einer farblosen Flüssigkeit ein dem Corallin hinsichtlich der Färbung gleichender, anscheinend amorpher Niederschlag aus. Neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum, so enthält das Filtrat vom schwefelsauren Baryum ein organisches Baryumsalz.

Verdünnte Kalilauge und verdünnte Salpetersäure scheinen selbst bei Siedehitze das Sulfotoluylenäthylen nicht zu zersetzen; mit saurem schwefligsaurem Alkali geht es wie das Sulfophenylenäthylen keine Verbindung ein.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff. — Wie aus dem Sulfophenylenäthylen durch Zink und verdünnte Schwefelsäure Aethylalkohol und Phenylsulfhydrat sich bilden, so entsteht aus der entsprechenden Toluolverbindung, wenn man

sie auf dieselbe Weise der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff unterwirft, aufser *Alkohol*, *Metabenzylsulfhydrat*, nach folgender Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_7H_8SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\} + 6H \text{ geben } \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

Hinsichtlich der Einzelnheiten des Versuches verweisen wir auf das bei dem Sulfophenylenäthylen darüber Gesagte. Nachdem die Toluolverbindung längere Zeit mit einem Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung gewesen war, wurde von demselben der entstandene Alkohol und das Metabenzylsulfhydrat abdestillirt. Der Alkohol wurde, wie oben beschrieben, in dem Destillate nachgewiesen. Das Sulfhydrat wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist gereinigt. Es bildete grofse, fettig anzufühlende, eigenthümlich riechende rhombische Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 42° lag. Die alkoholische Lösung desselben gab mit essigsaurem Blei einen orangegelben, mit salpetersaurem Silber einen zeisiggrünen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv indigblauer Farbe auf. Hiernach ist das Sulfhydrat identisch mit dem von Märker durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff aus Sulfotoluolchlorür *), von mir auf gleiche Weise aus toluolschwefliger Säure **) erhaltenen *Metabenzylsulfhydrat.*

0,2140 Grm. Metabenzylsulfhydratblei über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,141 $SPbO_4$ = 45,4 pC. Pb.

Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_7H_7)_2\\Pb\end{matrix}\right\}S_2$ verlangt 45,5 pC. Pb.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure. — Rauchende Salpetersäure wirkt auf Sulfotoluylenäthylen wie auf die entsprechende Benzolverbindung ein. Der Procefs läfst sich durch folgende Gleichung interpretiren :

---

*) Diese Annalen CXXXVI, 75.

**) Daselbst CXLII, 92.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\} + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_7H_7SO_3\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Der *Weingeist* wird in zahlreiche secundäre Zersetzungsproducte, die *Sulfotoluolsäure* in *Nitrosulfotoluolsäure* übergeführt. Letztere wurde, wie oben angegeben, gereinigt, in das Baryumsalz übergeführt und dieses analysirt.

0,3125 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0170 = 5,4 pC. H_2O.

0,190 Grm. bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,0760 $SBaO_4$ = 23,5 pC. Ba.

Die Formel des nitrosulfotoluolsauren Baryums : $\left.\begin{matrix}[C_7H_6(NO)]_2\\(SO_2)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$,

$2\,H_2O$ erfordert 24,1 pC. Ba und 5,9 pC. H_2O.

Nebenher entstand eine kleine Menge eines in Wasser unlöslichen, wahrscheinlich aus einem Gemenge von *Nitro-* und *Binitrotoluol* bestehenden Productes. Zu einer Analyse war die Quantität nicht hinreichend.

Einwirkung von Brom. — Mit Brom verbindet sich das Sulfotoluylenäthylen *direct.* — Es wurde zu einer Lösung von Sulfotoluylenäthylen in wasserfreiem und alkoholfreiem Aether so lange Brom hinzugetröpfelt, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwand, der nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand zwischen Papier gepreſst und aus wenig heifsem Aether umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten des Aethers krystallisirte die Bromverbindung in langen Nadeln heraus, welche über Schwefelsäure und Kalistückchen im Vacuo getrocknet und analysirt wurden.

1. 0,2615 Grm. gaben 0,3495 CO_2 und 0,0850 H_2O.
2. 0,2065 Grm. gaben 0,2665 CO_2 und 0,0680 H_2O.
3. 0,3710 Grm. gaben 0,3450 AgBr.
4. 0,330 Grm. gaben 0,3040 AgBr.
5. 0,350 Grm. gaben 0,2740 $SBaO_4$.

Aus diesen Analysen läfst sich die Formel $C_{18}H_{30}Br_3S_2O_4$ berechnen.

	Berechnet		Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_{18}	216	35,8	36,5	35,2	—	—	—
H_{20}	20	3,3	3,6	3,7	—	—	—
Br_2	240	39,7	—	—	39,6	39,0	—
S_2	64	10,6	—	—	—	—	10,6
O_4	64	10,6	—	—	—	—	—
	604	100,0.					

Die Verbindung ist durch directe Addition von 3 Atomen Brom zu 2 Moleculen Sulfotoluylenäthylen entstanden :

$$2\left.\begin{matrix}C_7H_6SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\} + 3\,Br = C_{18}H_{20}S_2O_4,\ Br_3.$$

Sie bildet lange weifse Nadeln, die bei 95° schmelzen, sich nicht in Wasser, leicht in Benzol, Aether und Alkohol lösen; in letzterem unter Zersetzung. Löst man das Bromür in absolutem Alkohol auf, erwärmt die Lösung einige Zeit, so tritt *sämmtliches Brom* aus und es wird unter *Wasseraufnahme Sulfotoluolsäureäthyläther* gebildet :

$$C_{18}H_{20}S_2O_4,\ Br_3 - Br_3 + 2\,H_2O \text{ geben } 2\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Sulfotoluolsäureäthyläther.

Ich habe den Versuch quantitativ gemacht.

0,30 Grm. der Bromverbindung wurden in Alkohol gelöst, mit einer durch Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Silber längere Zeit in der Wärme hingestellt. Es hatten sich 0,270 AgBr, entsprechend 38,2 pC. Brom gebildet. In der Bromverbindung sind 39,7 pC. Brom enthalten. Die Zersetzung ist fast momentan. Eine alkoholische Lösung des Bromürs wurde in der Kälte mit Silberlösung versetzt, der entstandene Niederschlag von Bromsilber möglichst rasch abfiltrirt; im Filtrate bildeten sich bei längerem Stehen nur noch *kleine* Mengen von Bromsilber.

Der Sulfotoluolsäureäthyläther kann aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser abgeschieden, durch Waschen mit Wasser gereinigt und schliefslich aus Aether

oder Alkohol umkrystallisirt werden. Krystallform, der eigenthümliche Geruch, Schmelzpunkt (bei 33°) und Analysen bewiesen die Identität des Productes mit dem aus Sulfotoluolchlorür darzustellenden Sulfotoluolsäureäthyläther.

0,200 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3923 CO_2 und 0,109 H_2O = 53,5 pC. C und 6,1 pC. H.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ verlangt 54,0 pC. C und 6,0 pC. H.

Läfst man das Brom auf das in *Alkohol gelöste* Sulfotoluylenäthylen einwirken, so fällt Bildung und Zersetzung der Bromverbindung zusammen. Man erhält nur Sulfotoluolsäureäthyläther, indem sich 1 H_2O zu dem Sulfotoluylenäthylen addirt :

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\} + H_2O = \left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Als ich zuerst, ehe mir das Verhalten der Bromverbindung bekannt war, eine gröfsere Menge Sulfotoluylenäthylen mit Brom in alkoholischer Lösung behandelte und die vom Sulfotoluolsäureäthyläther abgegossene Flüssigkeit eindampfte, blieb nach Verjagung des Broms u. s. w. ein sauer reagirender Syrup, welcher aus *Sulfototuolsäure* bestand.

0,2710 Grm. des daraus dargestellten bei 160° getrockneten Baryumsalzes gaben 0,1335 $SPbO_4$, entsprechend 28,9 pC. Ba. Sulfotoluolsaures Baryum enthält 28,6 pC. Ba.

Es scheint hiernach, dafs unter Umständen eine kleine Menge Sulfotoluylenäthylen sich unter Aufnahme von 2 H_2O in *Alkohol* und *Sulfotoluolsäure* spaltet :

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\} + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Leider bin ich augenblicklich wegen Mangel an Material nicht im Stande, das Verhalten des Broms gegen Sulfotoluylenäthylen weiter zu studiren; ist die von mir für diese Verbindung aufgestellte Formel richtig, so mufs es möglich sein, sie mit 2 Atomen Brom zu vereinigen. Sobald ich wieder mit Material versehen bin, werde ich die Versuche nach

dieser Richtung hin aufnehmen, wozu sich mir das Sulfotoluylenäthylen wegen der Krystallisationsfähigkeit sowohl seiner selbst, als auch seiner Derivate vor den anderen homologen Verbindungen zu empfehlen scheint.

Bei der Darstellung der *xylol-* und *cumolschwefligen Säure* wurden ebenfalls zwei ölförmige, in Wasser unlösliche, fast geruchlose Verbindungen erhalten, die ohne Zweifel eine analoge Constitution besitzen, wie das *Sulfophenylen-* und *toluylenäthylen*. Sie wurden bislang noch nicht analysirt; ihre Zersetzungsproducte sollen, wenn eine genügende Menge Material vorhanden, ebenfalls eingehender studirt werden.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf in Amyläther gelöstes Sulfotoluolchlorür entstehende Nebenproducte. — Es lag nahe, zu vermuthen, dafs, da durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in Aether gelöstes Sulfotuolchlorür sich das Sulfotoluylenäthylen bildet, eine analog zusammengesetzte Verbindung mit dem Radicale *Amylen* $C_5''H_{10}$, ein *Sulfotoluylenamylen* sich bilden müsse, wenn statt des Aethyläthers als Lösungsmittel Amyläther angewandt würde. Der Versuch hat diese Vermuthung nicht bestätigt. Es wurde kein Sulfotoluylenamylen, sondern einige andere Verbindungen erhalten, welche im Folgenden beschrieben werden sollen.

Der Versuch wurde zweimal angestellt, einmal, indem das Sulfotoluolchlorür in reinem Amyläther *), ein zweites Mal, indem es in mit dem 3- bis 4 fachen Gewichte reinem, bei 110 bis 115° siedenden Toluol vermischtem Amyläther gelöst war. Weil ich glaubte, dafs sich um so mehr von den Nebenproducten bildete, je stärker sich das Gemisch erwärmte, wurde für Abkühlung nicht Sorge getragen und das Amalgam recht schnell eingetragen.

*) Der Amyläther war durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumamylat dargestellt worden.

Nach Beendigung der Reaction wurde die Salzmasse mit Wasser übergossen, wobei der Amyläther oder das Gemisch von diesem und Toluol obenauf kam. Bei Anwendung *reinen* Amyläthers blieb in demselben eine graue schwammige Masse suspendirt, welche aus Quecksilber und einer *organischen Quecksilberverbindung* bestand; letztere konnte aus dem Gemische leicht durch salzsäurehaltigen Alkohol ausgezogen werden. Sie krystallisirte daraus beim Erkalten in hübschen glänzenden rhombischen Blättchen, welche bei 160 bis 163° schmolzen und in Wasser nicht löslich waren.

Leider bemerkte ich erst bei ihrer Analyse den Quecksilbergehalt, so dafs die Wasserbestimmung verloren ging. Zu einer zweiten Analyse war das Material nicht vorhanden.

Es wurden gefunden (in 0,1190 Grm. !!) 36,3 pC. C.

In dem Gemisch von Toluol und Amyläther war eine zweite Verbindung enthalten, die wahrscheinlich mit dem von Märker zuerst (a. a. O.) erhaltenen *Metabenzylbisulfür* identisch war. Auch sie wurde nur in einer sehr geringen Quantität erhalten, und zwar in folgender Weise:

Es wurde das Toluol und die gröfste Menge Amyläther abdestillirt; als sich der Rückstand zu bräunen begann, wurde die Destillation unterbrochen; er erstarrte in der Kälte nach einiger Zeit zu einer weichen krystallinischen Masse. Diese wurde zur möglichsten Entfernung des Flüssigen zwischen oft erneuertem Papier gepreſst und die dann bleibenden Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, gereinigt. Sie bildeten lange farblose Nadeln, die bei 40° schmolzen.

Das Material reichte nur zu einer Schwefelbestimmung aus; diese ergab 25,7 pC. Die Formel: $C_{14}H_{14}S_2$ enthält 26,0 pC. Schwefel.

Das von Märker dargestellte *Metabenzylbisulfür* schmolz bei 41°. Durch eine Wasserstoffentwickelung wurde mein

Präparat ebenfalls augenblicklich in *Metabenzylsulfhydrat*, kenntlich sowohl an seinem eigenthümlichen Geruche, als auch an der orangegelben Bleireaction, welche die Dämpfe desselben auf einem mit Bleiacetat befeuchteten Papierstreifchen hervorriefen, übergeführt.

Ich mufs nun schliefslich noch zweier Verbindungen Erwähnung thun, von welchen die eine — A — erhalten wurde, als die Reaction zwischen Sulfotoluolchlorür und Natriumamalgam in reinem Amyläther, die andere — B —, als sie in einem Gemische von Toluol und Amyläther verlief. Beide Verbindungen wurden auf die bei dem Sulfophenylenäthylen angegebene Weise aus der Mutterlauge der toluolschwefligen Säure gewonnen und gereinigt. Die Reindarstellung war wegen der grofsen Krystallisationsfähigkeit leicht.

A. — Kleine, in heifsem Alkohol leicht, schwer in kaltem Alkohol, gar nicht in Wasser lösliche Nadeln, die bei 35 bis 36° schmolzen und *kein* Chlor enthielten, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte.

1. 0,2080 Grm. gaben 0,3855 CO_2 und 0,1125 H_2O.
2. 0,1550 Grm. gaben 0,2885 CO_2 und 0,0825 H_2O.
3. 0,3120 Grm. gaben 0,4890 $8BaO_4$.

Aus diesen Resultaten berechnet sich die empirische Formel $C_{12}H_{16}S_2O_4$.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{12}	144	50,0	50,5	50,8	—
H_{16}	16	5,6	6,0	5,9	—
S_2	64	22,2	—	—	21,5
O_4	64	22,2	—	—	—
	288	100,0.			

B. — Krystallisirt noch schöner in grofsen, dicken, weifsen, glänzenden vierseitigen Säulen, die in Wasser sich nicht lösen,

wenig in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, und bei 78 bis 79° schmelzen. Wie die vorige Verbindung chlorfrei.

Ueber Schwefelsäure getrocknet:

1. 0,2065 Grm. gaben 0,3555 CO_2 und 0,098 H_2O.
2. 0,1360 Grm. gaben 0,2365 CO_2 und 0,0665 H_2O.
3. 0,1655 Grm. gaben 0,2475 $SBaO_4$.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_{16}S_2O_5$.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{12}	144	47,4	47,0	47,3	—
H_{16}	16	5,3	5,3	5,4	—
S_2	64	21,0	—	—	20,5
O_5	80	26,3	—	—	—
	304	100,0.			

Beide Verbindungen unterscheiden sich, wie man sieht, nur im Sauerstoffgehalte von einander.

Sie unterscheiden sich von dem (hypothetischen) Sulfotoluylenamylen durch ein Mehr von resp. SO_2 und SO_3:

$C_{12}H_{16}SO_2$	Sulfotoluylenamylen.
$C_{12}H_{16}S_2O_4$	Verbindung A.
$C_{12}H_{16}S_2O_5$	Verbindung B.

Mit dem vorhandenen Materiale konnte nur die Zusammensetzung fixirt werden; Ansichten über die etwaige Constitution und Entstehung der Verbindungen können erst nach einem eingehenderen Studium derselben Werth haben. Ich habe die Entstehung und Zusammensetzung hier erwähnt, weil dies möglicherweise späteren Untersuchungen als Anhaltspunkt dienen kann.

Es wäre vielleicht interessant, zu versuchen, ob bei Einwirkung von Natriumamalgam auf in *Essigsäureanhydrid* gelöstes Sulfotoluolchlorür auch ein Nebenproduct resultirt, welches in analoger Weise entstanden die Zusammensetzung

$\left.\begin{matrix} C_7H_6SO_2 \\ C_2H_2O \end{matrix}\right\}$ zeigen müfste, also das Radical der Glycolsäure $\left(\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2\right)$ enthalten würde. Es mag hier noch besonders erwähnt werden, dafs, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe, aufser toluolschwefliger Säure kein Nebenproduct entsteht, wenn das Sulfotoluolchlorür in Steinöl, Benzol u. a. m. gelöst und mit Natriumamalgam behandelt wird. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs bei Anwendung geeigneter Verhältnisse auch das Sulfotoluylenamylen erhalten werden wird. Vielleicht war die bei dem Versuche stattfindende hohe Temperatur dem Entstehen der Verbindung nachtheilig und hatte die Bildung der erwähnten Producte zur Folge.

Bildung und Constitution der Verbindungen.

So lange es nicht gelungen ist, die im Vorstehenden besprochenen Verbindungen direct durch Synthese darzustellen, kann von einer wissenschaftlich begründeten Ansicht über die Bildung derselben selbstverständlich nicht die Rede sein. Da, soweit mir bekannt, ähnlich constituirte Körper bislang nicht dargestellt sind, kann eine auf Analogieen beruhende Ansicht ebenfalls nicht aufgestellt, höchstens demnach darüber Vermuthungen ausgesprochen werden.

Ich halte es für am wahrscheinlichsten, dafs sich bei dem Processe *Quecksilberäthyl* bildet und dafs dieses mit den Säurechloriden, in allerdings etwas complicirter Weise, vielleicht im Sinne folgender Gleichung, in Wechselwirkung tritt:

$$2\left.\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}Hg + 2\,Na = 2\left.\begin{matrix} C_7H_6SO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} + 2\,NaCl + Hg + 4\,H.$$

Dafür scheint zu sprechen:

1) dafs sich ununterbrochen bis zum Ende der Reaction aus der Flüssigkeit *Gas, wahrscheinlich Wasserstoff*, entwickelt;

2) dafs unter solchen Verhältnissen, welche der Entstehung von Quecksilberäthyl am *günstigsten* sind, sobald der Process bei möglichst hoher Temperatur vor sich geht, u. s. w. ein *Maximum* der Nebenproducte erhalten wird;

3) dafs constant eine gewisse Menge fein vertheilten schwammigen Quecksilbers auftritt, welche von der Zersetzung einer organischen Quecksilberverbindung herzurühren scheint;

4) dafs Kalle bei Anwendung von Zinkäthyl, einer dem Quecksilberäthyl ähnlichen Verbindung, die Bildung von Sulfophenylenäthylen beobachtet hat.*)

Ich bin damit beschäftigt, mir nach der vortrefflichen, von Frankland und Duppa angegebenen Methode**) Quecksilberäthyl darzustellen, um dieses auf die Säurechloride einwirken zu lassen, und hoffe demnächst über die Resultate berichten zu können.

---

*) Die zur Entstehung von Quecksilberäthyl nöthigen Bedingungen scheinen mir in dem Gemische von Säurechlorür, Aether und Natriumamalgam enthalten zu sein. Frankland und Duppa stellen bekanntlich das Quecksilberäthyl durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Jodäthyl bei Gegenwart von Essigsäureäthyläther dar. Enthält das Chlorür HCl, der Aether Alkohol, so ist an dem Entstehen von Chloräthyl und (beispielsweise) Sulfotoluolsäureäthyläther nicht zu zweifeln. Chloräthyl und Natriumamalgam könnten sich sodann unter Bildung von Quecksilberäthyl zersetzen und bei der Entstehung desselben der zugleich vorhandene Sulfotoluolsäureäthyläther dieselbe unaufgeklärte Rolle spielen, welche dem Essigäther bei der Entstehung des Quecksilberäthyls nach der Frankland'schen Methode zufällt. Damit im Einklang esteht auch die Beobachtung, dafs, wie es scheint, um so mehr von den Nebenproducten erhalten wird, je mehr Alkohol (natürlich nur bis zu einem gewissen Grade) in dem Aether enthalten ist.

**) Vgl. diese Annalen CXXX, 104.

Ich habe die Verbindungen als Verbindungen *zweiatomiger Säureradicale* mit *Aethylen* angesehen, weil sich nach dieser Anschauung die Bildung derselben und die Entstehung der Zersetzungsproducte in einfachster ungezwungenster Weise interpretiren läfst. Vielleicht sind es *wirkliche acetonartige* Verbindungen mit zweiatomigen Radicalen, Typen einer gröfseren Gruppe neuer, bislang nicht dargestellter organischer Verbindungen. Dafs sie sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen, könnte gegen ihre etwaige Aceton-Natur *nicht* geltend gemacht werden, denn dem von Kalle dargestellten Benzylmethylaceton*) geht diese Fähigkeit ebenfalls ab. Ob in ihnen die Elemente zu anderen Gruppen vereinigt vorkommen, als zu denen, welche in den Formeln $\left.\begin{matrix}C_6H_4SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}C_7H_6SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}$ u. s. w. angenommen sind, wird erst ein vielseitigeres Studium ihrer Zersetzungsproducte oder aber ihre Synthese lehren können. So könnte man z. B. das Sulfophenylenäthylen auch als eine Verbindung

*) Vergl. diese Annalen CXIX, 165. — Es mag hier erwähnt werden, dafs ich neuerdings versucht habe, das von Kalle vergeblich gesuchte Aceton, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$, auf eine andere Weise, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Säurechlorür und Jodäthyl, darzustellen. Ich brachte mit einem Gemisch von in Benzol gelöstem Sulfotoluolchlorür und Jodäthyl Natriumamalgam zusammen; es entwich eine Menge Aethylgas und entstand vorwiegend toluolschweflige Säure, nebenher aber auch ein in Wasser und Alkalien unlöslicher, aus Alkohol in schönen, bei 55° schmelzenden Nadeln anschiefsender Körper, welcher einer Analyse zufolge das gesuchte Aceton $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ war. Ich bin damit beschäftigt, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen das Aceton in gröfserer Menge sich bildet. Vielleicht werden bei Anwendung von metallischem Natrium oder einem nur ganz wenig Natrium enthaltenden Amalgams günstigere Resultate erhalten.

von SO_2 *mit äthylirtem Phenylen* oder *mit phenylirtem Aethylen* ansehen, welcher Ansicht die folgenden Formeln Ausdruck geben: $[C_6H_3''(C_2H_5)]$, SO_2 oder $[C_2H_3''(C_6H_5)]$, SO_2, oder noch deutlicher vielleicht $C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}''SO_2$ und $C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}''SO_2$.

---

43) Notiz über die Darstellung von Sulfobenzolcyanür;

von *Demselben.*

Es ist hier vielleicht der geeignetste Ort, anhangsweise in Kürze einiger Versuche Erwähnung zu thun, welche von mir Behufs der Darstellung eines *Sulfobenzolcyanürs* angestellt worden sind, leider mit negativen Resultaten. Vorausgesetzt, dafs sich dieses ähnlich gegen Alkalien verhält, wie die Cyanüre der Alkoholradicale, könnte es den Ausgangspunkt für die Darstellung einer neuen interessanten Säure abgeben, welche zu der *Toluolschwefelsäure* in demselben Verhältnisse stände, wie die *Malonsäure* zu der *Milchsäure*, zu der *toluolschwefligen Säure* wie die *Malonsäure* zu der *Propionsäure*. Die Entstehung der Säure aus dem Cyanür interpretirt die folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Sulfobenzolcyanür}}{C_6H_5SO_2\Big\}CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{neue Säure.}}{C_7H_6SO_4} + NH_3$$

Die Beziehungen zwischen den einzelnen Verbindungen werden aus folgenden Formeln ersichtlich:

$C_3H_6O_2$	$C_3H_6O_3$	$C_3H_4O_4$
Propionsäure	Milchsäure	Malonsäure
$C_7H_8SO_2$	$C_7H_8SO_3$	$C_7H_6SO_4$
toluolschweflige Säure	Toluolschwefelsäure	neue Säure.

Ich versuchte zunächst das Cyanür durch *Einwirkung von Cyankalium* auf *Sulfobenzolchlorür* darzustellen. Reines,

durch Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrat dargestelltes Cyankalium wirkt auf in alkohol- und wasserfreiem Aether oder Benzol gelöstes Sulfobenzolchlorür *nicht* ein; bringt man hingegen beide Verbindungen in 70 bis 80procentigem Alkohol zusammen, so reagiren sie heftig auf einander; bei Anwendung gleicher Molecule Chlorürs und Cyankaliums entweichen grofse Mengen *Blausäure* und es resultirt eine tief braunrothe Flüssigkeit, aus welcher beim Vermischen mit Wasser ein braunes, zur Analyse nicht geeignetes harziges Product gefällt wird. Unterwirft man die von diesem abgegossene Flüssigkeit der Destillation, so geht mit den Wasser- und Alkoholdämpfen ein eigenthümlich, dem *Benzonitril* ähnlich riechendes, mit diesem vielleicht auch identisches Product über, dessen Menge jedoch zu seiner Reinigung und Analyse nicht hinreichte. Die rückständige Flüssigkeit enthält *sulfobenzolsaures Kalium* und *freie Sulfobenzolsäure*; ersteres kann aus der möglichst concentrirten Flüssigkeit durch reichlichen Zusatz von absolutem Alkohol abgeschieden werden *).

Läfst man unter sonst gleichen Bedingungen auf 1 Molecul Sulfobenzolchlorür mehr als ein Molecul Cyankalium einwirken, so erhält man in vorwiegender Menge harzige, zur Untersuchung ungeeignete Zersetzungsproducte.

---

*) Ich habe hier wieder Gelegenheit gehabt, zu beobachten, wie sehr verhältnifsmäfsig kleine Mengen einer fremdartigen Substanz die Eigenschaften eines Körpers verändern können. Das durch Alkohol niedergeschlagene sulfobenzolsaure Salz enthält kleine Mengen einer stickstoffhaltigen, organischen Substanz, welche ihm hartnäckig anhaften und durch beliebig oft wiederholtes Umkrystallisiren nicht entfernt werden können. In Folge dieser Beimengung (es enthielt 0,4 bis 0,8 pC. N) bildet das Salz undeutliche, gelblich gefärbte, krümelige Krystalle, nie die schönen atlasglänzenden rhombischen Tafeln, in welchen das sulfobenzolsaure Kalium sonst aufzutreten pflegt.

Endlich habe ich die Darstellung des Sulfobenzolcyanürs von der *benzolschwefligen Säure* ausgehend versucht. Da aus dieser bekanntlich durch Einwirkung von Chlor Sulfobenzolchlorür entsteht, so konnte durch *Einwirkung* von *Cyangas Sulfobenzolcyanür* erhalten werden. Eine ätherische Lösung von benzolschwefliger Säure wurde deshalb anhaltend mit Cyangas behandelt; die Säure blieb jedoch unverändert. Vielleicht findet durch Einwirkung von Chlorcyan Zersetzung Statt, bei welcher dann allerdings wohl nicht das gesuchte Cyanür, sondern ein anders zusammengesetzter Körper entstehen würde.

Greifswald, im März 1867.

Ueber Isomerieen der aromatischen Säuren;

von *H. Hübner*, *J. Ohly* und *O. Philipp*.

(Hierzu Tafel I.)

Man hat in neuester Zeit ganz besonders den Unterschieden Aufmerksamkeit zugewandt, die bei gleich zusammengesetzten Verbindungen mit gleichem Atomgewicht auftreten.

Alle diese Unterschiede beruhen auf der verschiedenen Stellung der einzelnen Bestandtheile der Verbindungen zu einander. Diese isomeren Verbindungen zerfallen aber wieder in zwei grofse Abtheilungen. Die eine Gattung wird dadurch gebildet, dafs Grundstoffe oder Verbindungsbestandtheile einmal in den einen Theil der Verbindung eintreten und neue Verbindungen bilden, ein andermal dieselben Grundstoffe oder Verbindungsbestandtheile in einen *ungleichen*

anderen Theil derselben Verbindung eingefügt werden und somit den erstgebildeten isomere Verbindungen erzeugen. Hierher gehört die Isomerie von Ameisensäureäthyläther und Essigsäuremethyläther, Aethylbenzol und Dimethylbenzol, Cresol und Benzylalkohol, Chlorbenzyl und Chlortoluol, Fleischmilchsäure und Gährungsmilchsäure, und vielleicht Dinitrodiphenyl und Isodinitrodiphenyl, wenn beim letzten Beispiel Versuche zeigen sollten, dafs einmal in dem einen Phenyl zweimal $N\Theta_2$, im andern Fall in je einem der zwei Phenyl einmal $N\Theta_2$ eingetreten ist. Bei der zweiten Gattung von isomeren Verbindungen erfolgt dagegen der Eintritt der die Isomerie bedingenden Bestandtheile oder Grundstoffe für beide isomere Verbindungen in denselben Bestandtheil einer Verbindung, der seinerseits nur aus *gleichartigen* engeren Bestandtheilen bestehen darf. Hierher gehören die Isomeren: Chlorbenzoësäure, Chlordracylsäure, Chlorsalylsäure u. s. w., vielleicht auch Nitro- und Isonitrophenol. Um diese zweite Gattung von Fällen zu erklären reicht die geistreiche Anschauungsweise von Kekulé vollständig hin, der annimmt, dafs sich beim Eintritt eines z. B. negativen Bestandtheils in eine Verbindung, die einen gleichartigen ebenfalls negativen Bestandtheil enthält, dieser hinzutretende sich möglichst *fern* von dem vorhandenen negativen Bestandtheil einschalten wird, und umgekehrt beim Eintritt eines positiven Bestandtheils. Diese hierdurch hervorgerufene verschiedene Stellung der gleichen Bestandtheile in dem einheitlichen Theil einer Verbindung bedingt die Ungleichheit der Abkömmlinge.

Sieht man nun von der noch nicht hinreichend begründeten Annahme ab, dafs im Benzol die Wasserstoffatome verschiedenartige Stellungen haben können, so müfste nach dem Vorstehenden folgen, dafs beim Vorhandensein von zwei gleichartigen aber *ungleich* stark negativen Bestandtheilen im Benzol beim Zutritt eines dritten gleichartigen Bestandtheils

unter denselben Umständen, nur *eine* neue Verbindung entstehen könnte, da der neu hinzutretende Bestandtheil die eine der gleichen Stellen bei dem weniger stark ihm gleichartigen Bestandtheil der Verbindung einnehmen würde.

Dieser Annahme widersprechen nun die nachfolgenden Versuche, welche zeigen werden, dafs aus der Brombenzoësäure (d. h. einem Benzol, in dem die ungleich negativen Bestandtheile $C\Theta.OH$ und Br für 2 H eingetreten sind) beim Hinzutreten von $N\Theta_2$ *zwei* Bromnitrobenzoësäuren entstehen. Am Einfachsten kann man sich diesen höchst auffälligen Umstand wohl dadurch erklären, dafs die $N\Theta_2$-Gruppe wohl befähigt ist, wenn auch schwerer in die Nähe des Broms, also des stärker negativen Bestandtheils, zu treten. Es können aber noch andere eigenthümliche Umstände mitwirken; es soll hier nur daran erinnert werden, dafs Nitrobenzoësäure *) kein Brom mehr aufnimmt, ebensowenig Nitrobenzol **). Diefs Verhalten läfst sich nicht dadurch erklären, dafs man annimmt, die Benzoësäure werde durch $N\Theta_2$ so mit negativen Bestandtheilen gesättigt, dafs sie keinen neuen mehr aufnehmen könnte, denn es läfst sich Dinitrobenzoësäure bilden. Der Eintritt eines Bestandtheils kann also sehr eigenthümliche Eigenschaften hervorrufen.

Alle diese feineren Isomerieen heben sich auf, wenn man die für den Wasserstoff eingeführten Bestandtheile wieder durch Wasserstoff ersetzt, z. B. in der Chlor-benzoë-, -dracyl-, -salyl-säure das Cl durch H vertauscht; aber es ist noch nicht gelungen, aus der Benzoësäure diese Verbindungen zurück zu bilden, daher alle aus der Benzoësäure erhaltenen isomeren

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 548.

**) Diese Annalen CXXXVII, 169.

Verbindungen besondere Berücksichtigung verdienen; auch müssen diese Verbindungen genau mit anderen Isomerieen verglichen werden, wie diefs in einem zweiten Theil dieser Abhandlung geschehen soll.

Darstellung der isomeren Nitrobrombenzoësäuren.

Um ganz reine Benzoësäure als Ausgangspunkt zu haben, wurde käufliche Benzoësäure in das Kalksalz übergeführt, das mehrmals umkrystallisirt auf Zusatz von Salzsäure Benzoësäure in langen säulenförmigen Krystallen lieferte, deren Schmelzpunkt bei + 121° lag und deren Reinheit durch folgende Bestimmungen festgestellt wurde:

I. 0,2543 Grm. bei 80° getrocknete Säure gaben 0,6452 CO_2 und 0,1186 H_2O.

II. 0,2039 Grm. bei 85° getrocknete Säure gaben 0,5155 CO_2 und 0,0957 H_2O. D. h. 69,1 und 68,9 pC. C und 5,1 und 5,2 pC. H; verlangt wird 69,1 pC. C und 5,1 pC. H.

Die Brombenzoësäure wurde nach dem Verfahren von A. Reinecke dargestellt, indem 15 bis 20 Grm. Benzoësäure gut gemischt mit der entsprechenden Menge Brom und möglichst viel Wasser in zwei Fufs langen böhmischen zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Tage lang auf 130 bis 160° erhitzt wurden. Die in den Röhren nach der Erhitzung fest angeschmolzene Säure wird zweckmäfsig mit Natronlauge herausgewaschen und mit Salzsäure abgeschieden, abgepreſst und umkrystallisirt. Bei der zweiten Krystallisation erhält man meist schon reine Säure.

Die reine Brombenzoësäure besteht aus weifsen Krystallnadeln, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 152 bis 153°; merkwürdigerweise ist also ihr Schmelzpunkt fast derselbe wie der der Chlorbenzoësäure (152°).

0,4158 Grm. der Brombenzoësäure gaben 0,3908 AgBr oder 39,995 pC. Br; verlangt werden 39,80 pC. Br.

Neben der Brombenzoësäure entsteht bei dieser Bereitung der Brombenzoësäure stets noch Bromanil; auf diesen Umstand werden wir am Schlufs der Abhandlung zurückkommen.

Zur Bildung der Bromnitrobenzoësäure wurde ganz trockene Brombenzoësäure mit wenig sehr starker rauchender Salpetersäure übergossen; es tritt dann sofort starke Einwirkung unter Entwickelung rother Dämpfe ein, nach deren Beendigung bis zur vollständigen Auflösung der Brombenzoësäure schwach erwärmt wird. Die erhaltene Bromnitrobenzoësäure wurde dann in kaltes Wasser gegossen und der sich sofort ausscheidende Theil (*α* Bromnitrobenzoësäure) von der übrigen Lösung getrennt. Letztere wurde darauf zur Krystallisation eingedampft. Die so erhaltene Säure abgepreſst umkrystallisirt oder sublimirt bildet glänzende Säulen (vergl. S. 252), die bei 140 bis 141° schmelzen.

0,2972 Grm. Bromnitrobenzoësäure gaben 0,2266 AgBr od. 32,44 pC. Br.
I. 0,3447 „ „ „ 0,4377 CO_2 u. 0,0792 H_2O.
II. 0,4465 „ „ „ 0,5505 CO_2 u. 0,0860 H_2O.
III. 0,3238 „ „ „ 0,4007 CO_2 u. 0,0812 H_2O.

	berechnet für $C_7H_4Br(NO_2)O_2$		gefunden		
			I.	II.	III.
C_7	84	34,15	34,64	33,62	33,7
H_4	4	1,63	2,55	2,12	2,7
Br	80	32,52	32,44		
N	14	5,69			
O_4	64	26,01			
	246	100,0.			

Die Salze der Säure wurden gröfstentheils durch Kochen der Säure mit den verschiedenen kohlensauren Salzen dargestellt.

Das *Kaliumsalz*, $C_7H_3Br(NO_2)O_2.K + 2H_2O$, bildet durchsichtige, glänzende, in Alkohol schwerlösliche, in heifsem Wasser leichter lösliche Nadeln.

I. 0,3006 Grm. gaben bei 170° 0,0358 H_2O ab.
II. 0,1719 „ „ „ 170° 0,0190 „ „
III. 0,4880 „ „ „ 170° 0,0547 „ „
Bei stärkerem Erhitzen ging kein Wasser mehr weg.
0,4880 Grm. gaben 0,1333 SO_4K_2 oder 12,2 pC. K.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$	245	76,6	—	—	—
K	39	12,2	—	—	12,2
$2H_2O$	36	11,2	11,7	11,1	11,2
	320	100,0.			

Das *Natriumsalz*, $2(C_7H_3Br[NO_2]O_2.Na) + 5H_2O$, schiefst aus der stark eingeengten Lösung in langen, spiefsigen, gelblichen Krystallen an, die allmälig eine andere Krystallform annehmen. Man kann leicht eine übersättigte Lösung dieses Salzes durch Berührung mit einem Krystall desselben zu einem ganz festen Brei erstarren machen. Rührt man den Brei dieses zur Analyse nicht geeigneten Salzes dann kräftig mit einem Glasstab um, so zerfliefsen die Krystalle und man erhält eine dünnflüssige Lösung, aus der sich schöne vierseitige Tafeln in reichlicher Menge abscheiden. Bei nicht ganz gesättigter Lösung tritt die Umsetzung erst nach einigen Tagen ein. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz in gelblichen prachtvollen grofsen Tafeln.

0,3200 Grm. gaben bei 100° 0,0463 oder 14,5 pC. H_2O, bei stärkerer Erhitzung entwich kein Wasser mehr. 0,3200 Grm. gaben 0,0731 SO_4Na_2 oder 7,4 pC. Na.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$	245	87,8	—
Na	23	7,3	7,4
$2^1/_2 H_2O$	45	14,4	14,5
	313	100,0.	

Das *Calciumsalz*, $(C_7H_3Br[NO_2]O_2)_2Ca + 2H_2O$, und ein wasserfreies Salz setzen sich nach einander ab, und zwar zuerst aus den concentrirten Lösungen das wasserhaltige Salz (a.) in kleinen weifsen Warzen, und aus der Mutterlauge scheidet sich dann das wasserfreie Salz (b.) langsam in asbestartigen weifsen Nadeln ab.

a. Vom warzigen Salz gaben 0,2679 Grm. bei 175° 0,0176 oder 6,5 pC. H_2O, und 0,1215 gaben 0,0295 SO_4Ca oder 7,16 pC. Ca.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$	245	86,6	—
Ca	20	7,0	7,1
H_2O	18	6,4	6,5
	283	100,0.	

b. Das asbestartige Calciumsalz nahm selbst bei 200° so wenig ab, dafs das Salz als wasserfrei betrachtet werden mufste.

0,2175 Grm. gaben 0,0556 SO_4Ca oder 7,5 pC. Ca.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$	245	92,5	—
Ca	20	7,5	7,5
	265	100,0.	

Das *Baryumsalz*, $(C_7H_3Br[NO_2]O_2)_2Ba$, bildet lange weifse Nadeln, die sich aus der heifsen stark eingedampften Lösung abscheiden.

I. 0,1715 Grm. gaben 0,0658 SO_4Ba oder 22,1 pC. Ba.

II. 0,1613 Grm. verloren bei 200° nur 0,0007 an Gewicht und gaben 0,0608 SO_4Ba oder 22,1 pC. Ba.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$	245	78,1	—	—
Ba	68,5	21,9	22,1	22,1
	313,5	100,0.		

Das *Magnesiumsalz*, $(C_7H_3Br[NO_2]O_2)_2Mg + 4H_2O$, scheidet sich schon aus der verdünnten Lösung in gelblichen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen ab, die langgestreckte rhombische Tafeln zu sein scheinen.

0,4061 Grm. gaben bei 170° 0,0468 oder 11,5 pC. H_2O ab.
0,4061 „ „ 0,0793 oder 3,9 pC. Mg.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$	245	83,6	—
Mg	12	4,1	3,9
$2\,H_2O$	36	12,3	11,5
	293	100,0.	

Das *Bleisalz*, $(C_7H_3Br[NO_2]O_2)_2Pb$, bildet kleine weifse undeutliche Krystalle; das Salz verliert auch bei 180° kein Wasser.

0,1045 Grm. gaben 0,0449 SO_4Pb oder 29,4 pC. Pb.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$	245	70,5	—
Pb	103,5	29,5	29,4
	348,5	100,0.	

Das *Kupfersalz*, $(C_7H_3Br[NO_2]O_2)_2Cu$, entsteht beim Zusammengiefsen einer heifsen Lösung von neutralem schwefelsaurem Kupfer mit einer heifsen Lösung von bromnitrobenzoësaurem Natron. Aus der Lösung krystallisirt es bald in kleinen grünlichen Krystallen. Das Salz ist wasserfrei.

0,1305 Grm. gaben 0,0190 CuO oder 11,6 pC. Cu.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$	245	88,5	—
Cu	31,7	11,5	11,6
	276,7	100,0.	

Das *Silbersalz*, $C_7H_3Br(NO_2)O_2 . Ag$, fällt beim Zusammengiefsen einer Lösung von bromnitrobenzoësaurem Kalium mit einer Lösung von salpetersaurem Silber in seideglänzenden Nadeln nieder, die sich am Licht nur in feuchtem Zustand leicht schwärzen. Mit Wasser gekocht zersetzen sie sich nicht. Das Salz ist wasserfrei.

0,4160 Grm. gaben 0,1685 AgCl oder 30,6 pC. Ag.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$	245	69,4	—
Ag	108	30,6	30,6
	353	100,0.	

Das *Ammoniumsalz* der Bromnitrobenzoësäure krystallisirt in gelblichen Blättchen, das *Eisensalz* in grofsen braunen durchsichtigen Tafeln, die sich leicht zu Krystallbüscheln vereinigen.

Bromnitrobenzoësäureäther, $C_7H_3Br(NO_2)O_2 . C_2H_5$, wurde durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Säure erhalten. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich mit Wasser ein Oel ab, das auf Sodazusatz erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren bildet er grofse durchsichtige Säulen, (vergl. S. 253), die sich leicht in Aether lösen und bei 55° schmelzen. Dieser Aether bildet sich auch beim Erhitzen der Bromnitrobenzoësäure mit Alkohol auf 190°.

0,4352 Grm. gaben 0,3008 AgBr oder 29,4 pC. Br.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3NO_4$	165	60,2	—
Br	80	29,2	29,4
C_2H_5	29	10,6	—
	274	100,0.	

Eine gleich zusammengesetzte Nitrobrombenzoësäure aus *Nitrobenzoësäure* und Brom darzustellen war, wie erwähnt, nicht möglich. Es ist beschrieben worden, wie leicht bei gelindem Kochen von Brombenzoësäure mit Salpetersäure NO_2 in die Brombenzoësäure eintritt. Die Nitrobenzoësäure konnte dagegen ein bis zwei Wochen lang mit Wasser und Brom auf 200° erhitzt werden, ohne dafs Brom eintrat.

α Bromnitrobenzoësäure.

Bei der Darstellung der Bromnitrobenzoësäure bildet sich aufser dieser, wie angegeben, eine zweite, in Wasser höchst schwierig lösliche Säure (α Bromnitrobenzoësäure), die beim Auflösen der Bromnitrobenzoësäure in Wasser zurückbleibt. Zur Reinigung wird diese Säure vier- bis fünfmal mit grofsen Mengen Wasser ausgekocht und zuletzt in Aether gelöst.

Aus diesem erhält man sie leicht in grofsen prachtvollen Krystallen (vergl. S. 253). Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure liegt bei 246 bis 248°. Die Analysen dieser Säure gaben folgende Werthe :

1. 0,1855 Grm. gaben 0,2350 CO_2 und 0,0428 H_2O.
2. 0,1772 Grm. gaben 0,2203 CO_2.
3. 0,1653 Grm. gaben 0,2079 CO_2.

   0,2277 Grm. gaben 0,1766 AgBr oder 32,5 pC. Br.

1. 0,3054 Grm. gaben 15,7 CC. bei + 23° C. und 752,8^{mm} Druck, d. h. 5,7 pC. N.
2. 0,3904 Grm. gaben 17,0 CC. bei + 7° C. und 764,0^{mm} Druck, d. h. 5,3 pC. N.

	berechnet für $C_7H_4Br(NO_2)O_2$		gefunden		
			1.	2.	3.
C	84	34,2	34,5	33,9	34,3
H_4	4	1,7	2,5	—	—
Br	80	32,5	32,5	—	—
N	14	5,6	5,7	5,3	—
O_4	64	26,0	—	—	—
	246	100,0.			

Diese Säure entsteht nur in geringer Menge; aus 120 Grm. Brombenzoësäure wurden angefähr 4 Grm. (3½ pC.) α Brommitrobenzoësäure gewonnen. Um die Ausbeute zu vergröfsern scheint es zweckmäfsig, beim Nitriren starke Erwärmung zu vermeiden.

Das *Silbersalz*, $C_7H_3Br(NO_2)O_2$.Ag, bildet kleine weifse, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Salz ist ohne Krystallwasser und zersetzt sich bei 110°.

0,1671 Grm. gaben 0,0669 AgCl, entsprechend 30,01 pC. Ag.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$.	245	69,47	—
Ag	108	30,53	30,01
	353	100,00.	

Das *Bleisalz* bildet kleine weifse Nadelgruppen; es ist in heifsem Wasser löslich und wurde aus der Säure und kohlensaurem Blei erhalten.

Das *Baryumsalz*, $[C_7H_3Br(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$, bildet je reiner desto gröfsere seideglänzende, dem Naphtalin ähnliche Blättchen, die leicht aus einer starken Lösung krystallisiren.

0,1899 Grm. verloren bei 160° 0,0192 H_2O oder 10,1 pC.

0,2633 Grm. gaben 0,0986 oder 19,8 pC. Ba.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3Br(NO_2)O_2$	245	70,1	—
Ba	68,5	19,7	19,8
$2H_2O$	36	10,2	10,1
	349,5	100,0.	

Das *Calciumsalz* bildet weifse glänzende, in kaltem Wasser lösliche Blättchen; es wurde durch Kochen der Säure mit Kalk und Entfernung des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure erhalten.

Das *Magnesiumsalz*, $[C_7H_3Br(NO_2)O_2]_2Mg + 6H_2O$, bildet lange glänzende Nadeln, die mit der Längsfläche aneinander gewachsen sind; es ist in kaltem Wasser selbst leicht löslich und wurde aus der freien Säure mit kohlensaurem Magnesium erhalten.

0,1736 Grm. verloren bei 180° 0,0306 oder 17,6 pC. H_2O.

0,3179 Grm. bei 180° getrocknet gaben 0,0682 $Mg_2P_2O_7$ oder 4,6 pC. Mg.

	berechnet		gefunden
$[C_7H_3Br(NO_2)O_2]_2$	490	79,0	—
Mg	24	3,8	—
$6H_2O$	108	17,2	17,6
	622	100,0	

	berechnet		gefunden
$[C_7H_3Br(NO_2)O_2]_2$	490	95,4	—
Mg	24	4,6	4,6
	514	100,0.	

Das *Natriumsalz* bildet manchmal kleine Warzen, oft rhombische Tafeln, ein Unterschied, der wahrscheinlich durch verschiedenen Wassergehalt bedingt wird; es ist in kaltem Wasser noch viel löslicher, als das Magnesiumsalz, und wurde durch Kochen des Barytsalzes mit kohlensaurem Natrium erhalten.

Der *α Bromnitrobenzoësäureäther*, $C_7H_3Br(NO_2)O_2 . C_2H_5$, wurde durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure und Erhitzung in einem zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhalten. Nach dem Waschen mit Wasser und Soda und Umkrystallisiren aus Aether bildet er lange farblose Säulen, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind (vgl. S. 254). Sein Schmelzpunkt liegt bei 80°.

0,3552 Grm. gaben 0,24065 AgBr oder 28,9 pC. Br.

	berechnet		gefunden
$C_7H_3(NO_2)O_2 . C_2H_5$	194	70,8	—
Br	80	29,2	28,9
	274	100,0.	

Behandlung der Bromnitrobenzoësäuren mit Wasserstoff.

1) *Bromnitrobenzoësäure und Schwefelammonium.* — Läfst man auf in starkem Ammoniak gelöste Bromnitrobenzoësäure Schwefelwasserstoff in der Kälte einwirken, so färbt sich die Lösung dunkelroth und man erhält das Ammoniumsalz einer Säure, die sich auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung als schmutziggelbe unkrystallinische Masse ausscheidet. Diese mit Schwefel stark verunreinigte Säure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Filtriren vom Schwefel getrennt. Zur vollständigen Reinigung wurde die Lösung des Ammoniaksalzes alsdann mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer zusammengebracht; es bildet sich dann ein grüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Säure

mit Alkohol ausgezogen, die wenig rein aussehende Verbindung mit Barytwasser gekocht, und diese Salzlösung durch Salzsäure gefällt und der Niederschlag nochmals mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Die so dargestellte Säure bildet ein gelblich-grünes, krystallinisches, electrisches Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Schwefelkohlenstoff schwer, in heifsem Alkohol leichter löslich ist. Da die Säure so wenig der Reinigung günstige Eigenschaften hat, entscheiden die Analysen nicht vollständig über die Formel.

1. 0,3100 Grm. gaben 0,5410 CO_2 und 0,1068 H_2O.
2. 0,2037 Grm. gaben 0,361 CO_2 und 0,0782 H_2O; 0,2217 Grm. gaben 0,0174 N.

Ferner wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen, dafs die Verbindung kein Brom enthielt. Die Schwefelbestimmungen schwankten zwischen 17,8 und 22,1 pC. S.

Eine Formel $C_7H_4(SH)(NH_2)O_2$ würde 49,7 pC. C, 4,2 pC. H und 8,3 pC. N verlangen; gefunden wurde (2) 48,4 und (1) 47,6 pC. C, (2) 4,2 und (1) 3,8 pC. H, 7,3 pC. N.

Vom Baryumsalz gaben 0,3147 Grm. bei 200° 0,0541 H_2O und 0,1197 $BaSO_4$, d. h. 22,2 pC. Ba und 17,2 pC. H_2O. $C_7H_3(SH)(NH_2)$. $BaO_2 + 3H_2O$ verlangt 23,5 pC. Ba und 17,2 pC. H_2O.

Bromnitrobenzoësäure und Zink und Schwefelsäure. — Da sich Bromnitrobenzoësäure mit Natriumamalgam sehr stark färbt und durch dasselbe vermuthlich besonders Azoverbindungen gebildet werden, wurde Bromnitrobenzoësäure mehrere Wochen in stark verdünnter alkoholischer Lösung mit Zink und ganz verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die etwas gebräunte Lösung wurde darauf mit Kalk von der Schwefelsäure ziemlich befreit und das lösliche Calciumsalz mit kohlensaurem Baryum in das Baryumsalz übergeführt und diefs mit Thierkohle gereinigt, und das beim Eindampfen in kleinen weifsen Nadeln sich abscheidende Baryumsalz umkrystallisirt. Aus diesem Salz schied sich die Säure in Nadeln durch Salzsäure ab. Der Schmelzpunkt der Säure liegt ungefähr bei 196°, doch zersetzt sie sich beim Schmelzen.

Die nachfolgenden Bestimmungen zeigen, dafs die Säure *Bromamidobenzoësäure* ist.

0,1956 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,2777 CO_2 und 0,0540 H_2O.

0,19885 Grm. gaben bei 100° getrocknet 10,5 CC. N bei + 9° und 742^{mm} Druck.

0,2167 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,1869 AgBr.

berechnet für $C_7H_4Br(NH_2)O_2$			gefunden		
C_7	84	38,8	38,7	—	—
H_6	6	2,8	3,0	—	—
Br	80	37,0	—	—	37,1
N	14	6,48	—	6,3	—
O_2	32	14,92	—	—	—
	216	100,00.			

Das *Baryumsalz*, $[C_7H_3Br(NH_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$, welches, wie gesagt, in kleinen Nadeln krystallisirt und sehr löslich ist, ergab folgende Werthe: 0,2921 Grm. verloren bei 140° 0,0302 oder 10,0 pC. H_2O. Diese Wasserbestimmung ist nicht ganz sicher, da das Salz vielleicht etwas verwittert und sich schon bei 148° zersetzt.

0,2619 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1073 oder 24,06 pC. Ba.

	berechnet			gefunden
$[C_7H_3Br(NH_2)O_2]_2$	430	75,9	88,8	—
Ba	137	24,1		24,06
	567	100,0		
$4H_2O$	72		11,2	10,0
	639		100,0.	

Das *Silbersalz* bildet einen käsigen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag, der erhalten wurde durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung der freien Säure.

Das *Bleisalz* wurde ebenfalls als käsiger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus essigsaurem Blei gefällt.

Neben der Bromamidobenzoësäure erhält man stets noch *Bromazobenzoësäure*, wenn man den Vitriolrückstand mit

Schwefelammonium zersetzt, das entstandene Ammoniumsalz mit Thierkohle entfärbt, mit Salzsäure zersetzt und die freie Säure anhaltend mit Wasser auskocht. Sie bildet dann eine gelbliche schleimige in Wasser unlösliche Masse.

0,31995 Grm. gaben bei 120° getrocknet 0,45575 CO_2 und 0,0656 H_2O.

0,1264 Grm. gaben bei 130° getrocknet 7,6 CC. N bei 13° und 747,6^{mm} Druck.

0,15235 Grm. gaben bei 125° getrocknet 0,1294 AgBr.

0,1698 Grm. gaben bei 140° getrocknet 0,1452 AgBr.

berechnet für die Formel: $(C_{14}H_8Br_2N_2O_4)_2 + H_2O$			gefunden	
C_{28}	336	38,4	38,9	—
H_{18}	18	2,1	2,3	—
Br_4	320	36,6	36,2	36,4
N_4	56	6,4	6,9	—
O_9	144	16,5	—	—
	874	100,0.		

Dafs dieser neuen Säure die Formel $(C_{14}H_8Br_2N_2O_4)_2 + H_2O$ zukommt und nicht $C_{14}H_8Br_2N_2O_4$, dafür sprechen beide Brombestimmungen; für das Brom ist der Unterschied am Merklichsten, da letztere Formel 37,4 pC. Br verlangt. Auffällig bleibt es aber, dafs die Azobenzoësäure, Azodracylsäure und diese Bromazosäure und einige Salze der ersteren $^1/_2 H_2O$ so ungemein festhalten.

α Bromnitrobenzoësäure und Zink und Schwefelsäure. — In gleicher Art, wie oben bei der Nitrobrombenzoësäure angegeben ist, wurde diese α Säure in Alkohol gelöst und mit Zink und verdünnter Schwefelsäure versetzt; es erfolgte Einwirkung, doch blieb die Flüssigkeit ziemlich farblos. Nach acht Tagen wurde dieselbe von auskrystallisirtem Zinkvitriol getrennt, im Wasserbad zur Trockne verdampft, die Säure mit Alkohol ausgezogen und diefs Verfahren so lange wiederholt, bis aller Zinkvitriol entfernt war. Durch Kochen mit kohlensaurem Baryum erhielt man das Baryumsalz, das

durch vielmaliges Umkrystallisiren gereinigt schöne weifse, zu Warzen vereinigte, leicht lösliche Nadeln bildete. Salzsäure scheidet aus diesem Salz die *α Bromamidobenzoësäure* in feinen Nadeln ab, die bei 160 bis 162° schmelzen. Aus Mangel an Säure wurde zur Analyse das Baryumsalz verwendet.

Das oben beschriebene *Baryumsalz* $[C_7H_3Br(NH_2)O_2]_2Ba + H_2O$ ergab folgende Resultate:

0,2027 Grm. verloren bei + 175° 0,0064 H_2O oder 3,2 pC.

0,1982 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0818 SO_4Ba.

	berechnet		gefunden
$[C_7H_3Br(NH_2)O_2]_2$	430	75,9	—
Ba	137	24,1	24,3
	567	100,0.	

0,2154 Grm. bei 150° getrocknet gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2385 CO_2 und 0,0462 H_2O.

0,1295 Grm. bei 120° getrocknet gaben 6,5 CC. N bei 11° und 725^{mm} Druck.

0,13525 Grm. bei 115° getrocknet gaben 0,0922 AgBr.

	berechnet		gefunden
C_7	84	29,7	30,1
H_5	5	2,8	2,8
Br	80	28,3	28,9
N	14	4,9	5,7
Ba	68,5	24,1	—
O_2	32	10,2	—
	283,5	100,0.	

Das *Silbersalz*, aus dem Baryumsalz mit salpetersaurem Silber dargestellt und umkrystallisirt, bildet weifse seideglänzende lange Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Das *Bleisalz* aus dem Baryumsalz mit essigsaurem Blei dargestellt bildet auch leicht lösliche seideglänzende Nadeln; zu weit eingedampft scheidet sich das Salz harzig ab.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dafs die Bromamidobenzoësäure und die α Bromamidobenzoësäure in vielen Punkten erheblich verschieden sind.

Es soll hier vorläufig erwähnt werden, dafs der eine von uns gemeinsam mit Herrn F. Mecker die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die zwei Bromnitrobenzoësäuren untersucht hat. Die beiden Säuren verhalten sich gegen diese Mittel sehr verschieden. Wird Bromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure behandelt und die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und im Wasserbad vollständig eingedampft und dann mit Wasser aufgenommen, so krystallisirt die *Chloramidobenzoësäure* in sehr reinen gelblichen, nicht leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 201 bis 202° aus der wässerigen Lösung heraus.

0,8200 Grm. gaben 0,4534 CO_2 und 0,0806 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_7	84	38,88	38,66
H_6	6	2,77	2,79
Br	80	37,03	—
N	14	6,48	—
O_2	32	14,81	—
	216	100,00.	

Wird dagegen α Bromnitrobenzoësäure ebenso behandelt und die Lösung, welche hier viel Bromwasserstoff enthält, mit schwefelsaurem Silber versetzt und vom AgBr und überschüssigem Silbersalz durch wiederholtes Aufnehmen in Alkohol befreit, so erhält man annähernd reine schwefelsaure *Amidobenzoësäure* in sehr löslichen Krystallnadeln. Brom konnte in der Verbindung nicht nachgewiesen werden.

0,4302 Grm. der Verbindung gaben 0,4482 $BaSO_4$, d. h. 14,2 pC. S; eine Formel $SO_4H_2 . C_7H_5(NH_2)O_2$ verlangt 13,61 pC. S.

Kocht man diese Verbindung mit kohlensaurem Baryum und fällt das Filtrat mit salpetersaurem Silber, so erhält man ein annähernd reines Silbersalz in feinen gelblichen Nadeln, die sich beim Erwärmen der Lösung schwärzen.

0,1912 Grm. gaben 0,2857 CO_2 und 0,0482 H_2O, d. h. 33,63 pC. C und 2,8 pC. H; eine Formel $C_7H_4(NH_2)AgO_2$ verlangt 34,4 pC. C und 2,4 pC. H.

Bis jetzt hatten wir diese Säure in zu geringer Menge erhalten, um ihre sehr löslichen Verbindungen vollständig reinigen zu können; wir hoffen aber bald über diese vielleicht neue Amidosäure weiter berichten zu können.

Um zu sehen, ob die beschriebenen Bromnitrobenzoësäuren nicht etwa mit gleich zusammengesetzten Säuren, die man auf andere Art darstellen kann, gleich sind, suchen wir nach und nach möglichst viele derartige Verbindungen darzustellen und zu vergleichen; bei diesen Untersuchungen lassen sich auch noch andere nicht unwichtige Fragen beantworten. Zu diesem Zweck wurde zunächst die hierhergehörige Dracylsäure untersucht. Es wird sich zeigen, dafs sie durchaus verschieden ist von den hier beschriebenen Säuren.

Bromdracylsäure, $C_7H_5BrO_2$, wurde dargestellt durch Oxydation von reinem Bromtoluol mit Chromsäure und in bekannter Weise die Säure abgeschieden und gereinigt.

0,1725 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2619 CO_2 und 0,04621 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_7	84	41,7	41,4
H_5	5	2,5	—
Br	80	39,8	2,8
O_2	32	16,0	—
	201	100,0.	

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser und viel leichter in Alkohol und Aether löslich.

Aus Aether krystallisirt sie in deutlich ausgebildeten kleinen Nadeln. Sie ist flüchtig, setzt sich in Blättchen ab und schmilzt bei 251°.

Das *Baryumsalz*, $(C_7H_4BrO_2)_2Ba$, bildet kleine weifse perlmutterglänzende Blättchen und ist in Wasser leicht löslich, man erhält es, wenn man die Säure mit kohlensaurem Baryum kocht.

0,2372 Grm. über Schwefelsäure getrocknet und dann bis 198° erhitzt zeigten keinen Verlust und gaben 0,1016 $BaSO_4$.

0,2525 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,1782 AgBr.

	berechnet		gefunden
$(C_7H_4O_2)_2$	240	44,7	—
Br_2	160	29,8	30,02
Ba	137	25,5	25,6
	537	100,0.	

Das *Silbersalz*, $C_7H_4BrO_2Ag$, bildet kleine weifse, selbst in heifsem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die in viel Alkohol aber löslich sind. Es wurde aus dem Baryumsalz mit salpetersaurem Silber erhalten.

0,2571 Grm. konnten bis 118° ohne Verlust zu zeigen erhitzt werden, bei 120° trat Zersetzung ein.

0,2277 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,1045 AgCl, d. h. 34,5 pC. Die Formel verlangt 35,0 pC.

Der *Aether* bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit.

Bromnitrodracylsäure, $C_7H_4Br(NO_2)O_2$, wird erhalten, indem man getrocknete Bromdracylsäure mit rauchender Salpetersäure behandelt und durch Erwärmen löst, und dann die Lösung mit Wasser verdünnt. Zur Reinigung kann man die abgeschiedene Säure in Natronlauge lösen und wieder abscheiden.

0,1832 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2278 CO_2 und 0,0337 H_2O.

0,2221 Grm. bei 100° getrocknet gaben 10 CC. N bei 10° und 745^{mm} Druck.

	berechnet		gefunden
C_7	84	34,1	33,9
H_4	4	1,6	2,0
N	14	5,6	5,3
Br	80	32,5	—
O_4	64	26,2	—
	246	100,0.	

Diese Säure bildet eine körnig-krystallinische Masse, die in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem leichter, in Alkohol gut löslich ist. Sie sublimirt in einen Nadeln und schmilzt bei 199°.

Das *Baryumsalz*, $[C_7H_3Br(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$, bildet schwerlösliche Nadeln und wird aus der Säure und kohlensaurem Baryum erhalten.

0,2978 Grm. gaben bei 175° 0,0305 H_2O ab und 0,2673 gaben 0,0996 $BaSO_4$ und 0,2824 bei 150° getrocknet gaben 0,167 AgBr.

	berechnet			gefunden
$[C_7H_3(NO_2)O_2]_2$	330	52,65		—
Br_2	160	25,5	87,7	25,2
Ba	137	21,85		21,9
	627	100,00		
$4H_2O$	72		10,3	10,2
	699		100,0.	

Das *Silbersalz*, $C_7H_3Br(NO_2)O_2Ag$, bildet einen gallertartigen Niederschlag, der aus mikroscopischen Nadeln besteht und in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und viel heifsem Wasser löslich ist. Man erhält ihn aus dem Baryumsalz mit salpetersaurem Silber.

0,1740 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,0700 AgCl, d. h. 30,2 pC. Ag. Die Formel verlangt 30,5 pC. Ag.

Das *Magnesiumsalz*, $[C_7H_3Br(NO_2)O_2]_2Mg + 6H_2O$, bildet kleine weifse, kugelig vereinigte Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Man erhält es aus der Säure und Magnesia.

0,1775 Grm. gaben bis 135° erhitzt 0,2013 H_2O ab; dann blieben sie unverändert bis 165°, wo Zersetzung eintrat.

0,9758 Grm. gaben 0,1850 $Mg_2P_2O_7$.

	berechnet			gefunden
$[C_7H_3Br(NO_2)O_2]_2$	490	95,4	82,8	—
Mg	24	4,6		4,1
	514	100,0		
$6H_2O$	108		17,2	17,1
	622		100,0.	

Der *Aether* wurde auf bekannte Art dargestellt und gereinigt. Er bildet glänzende Säulen (vgl. S. 254), ist in Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 74°.

0,3167 Grm. gaben 0,4626 CO_2 und 0,099 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_9	108	39,4	39,2
H_8	8	2,9	2,9
Br	80	29,2	—
NO_4	78	28,4	—
	274	100,0.	

Es bot sich hier eine Gelegenheit, zu prüfen, ob eine Aenderung in der Reihenfolge der Umwandlungen, die man das Toluol durchlaufen läfst, um es in Bromnitrodracylsäure überzuführen, einen Unterschied in den entstehenden Säuren bedingen würde. Es ist dies nicht unwichtig zu prüfen, da die Anfangs angeführten Anschauungen keine ganz bündige Entscheidung darüber treffen. Zu diesem Zweck wurde reines Bromtoluol nicht gleich oxydirt wie früher, sondern erst in rauchender Salpetersäure gelöst, und durch Destillation das entstandene Bromnitrotoluol gereinigt und dieses dann oxydirt.

Bromnitrotoluol, $C_6H_3Br.(CH_3)(NO_2)$, welches bei 265° siedete, ist eine Flüssigkeit.

0,9284 Grm. gaben 0,2490 H_2O und 1,8193 CO_2.

	berechnet		gefunden
C_7	84	38,8	38,8
H_6	6	2,8	3,0
Br	80	37,0	—
NO_2	46	19,4	—
	216	100,0.	

Wird das Bromnitrotoluol in der bekannten Art oxydirt und die entstehende *Bromnitrodracylsäure* gereinigt, so bildete diese kleine weifse, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 195° schmelzen, also nur 4° von der Säure aus Bromdracylsäure verschieden.

Das *Baryumsalz*, $[C_7H_3Br(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$, bildete kleine lösliche Nadeln.

0,3309 Grm. gaben bei 187° 0,0337 Wasser und 0,1084 $BaSO_4$, d. h.

berechnet	gefunden
21,85 Ba und 10,3 H_2O	21,5 Ba und 10,2 H_2O.

Das *Magnesiumsalz*, $[C_7H_3Br(NO_2)O_2]_2Mg + 6H_2O$, bildet weifse, kugelich vereinigte Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

0,3707 Grm. gaben bei 155° 0,0632 H_2O und 0,0684 $Mg_2P_2O_7$, d. h.

berechnet	gefunden
4,6 Mg und 17,2 H_2O	4,7 Mg und 16,9 H_2O.

Der *Aether* der Säure, der nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, schmolz bei ungefähr 70°.

Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, sind die Unterschiede zwischen den zwei Bromnitrodracylsäuren so äufserst gering, dafs man, so lange nicht das Gegentheil noch bestimmter bewiesen ist, annehmen mufs, die Säuren seien nicht unterschieden.

Wir wollen hier bemerken, dafs es uns nicht gelungen ist, aus Bromphosphor und Salicylsäure *Bromsalylsäure* darzustellen. Es wurde ganz nach der Vorschrift für die Chlor-

salylsäurebereitung verfahren und nach der heftigen Einwirkung des Bromphosphors auf Salicylsäure die entstandene Flüssigkeit mit Natronlauge oder Kalk zersetzt; aber man erhielt stets nur Salicylsäure zurückgebildet. Ferner wurde Salicylsäure mit wässeriger Bromwasserstoffsäure auf 150° erhitzt, ohne Umsetzung zu erreichen.

Krystallographisches.

Da hier einige, unter einander nur durch sehr geringe Aenderungen in der Stellung der Bestandtheile verschiedene Verbindungen dargestellt sind, so untersuchte O. Philipp, ob diese inneren Unterschiede auch durch Verschiedenheiten an der Gestalt bemerkbar sind, und somit die Gestalt einen Rückschluss auf die Lagerung der Bestandtheile der Verbindung gestattet.

Um bei diesen Untersuchungen Krystalle zu haben, die unter ganz gleichen Umständen (gleiches Lösungsmittel, annähernd gleiche Temperatur u. s. w.) gebildet und die namentlich vom Wassergehalt unabhängig sind, denn dieser allein bewirkt leicht beträchtliche Verschiedenheiten in der Krystallform, wählte er die freien Säuren und die Aether, welche letztere namentlich eine ziemliche Schärfe der Messung zuliefsen.

1. *Nitrobrombenzoësäure bei 140° schmelzend.* (Fig. 1.) Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen System an und zeigen die Combination eines Prisma (hko), dessen Kanten durch das Klinopinakoïd (010) abgestumpft werden. In der Endung liegt ein vorderes Augitpaar (11̄1), was durch das basische Pinakoïd (001) abgestumpft ist. Die Krystalle sind nur an der vorderen und oberen Seite ausgebildet; sie überziehen sich an der Luft sehr leicht mit einer weifsen Kru-

ste, was an den Krystallen von der α Nitrobrombenzoësäure niemals zu beobachten war.

Ich mufs voraus bemerken, dafs alle hier aufgeführten Kantenwinkel die direct beobachteten, also die Supplementwinkel von den wirklichen sind, und zwar sind es die Mittelzahlen aus Reihen von Messungen an verschiedenen Krystallen.

a 010, b $\bar{h}$k$\bar{o}$, c $\bar{h}$k$\bar{o}$, d $\bar{h}$kl, x 001.

1) ax = 89° 37′, also circa 90°
2) ad = 49° 45′
3) bd = 37° 34′
4) ab = 39° 49′
5) ac = 98° 31′.

Nicht deutlich spaltbar.

2. *α Nitrobrombenzoësäure bei 246° schmelzend.* (Fig. 2.) Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen System an und zeigen die Combination von einer positiven Hemipyramide (hkl) mit einer negativen ($\bar{h}$kl) und einem Hemidoma (okl). Die Krystalle sind farblos und besitzen Glasglanz.

a $\bar{h}$kl, b hkl, c h$\bar{k}$l, d hkl, q hk$\bar{l}$, x ok$\bar{l}$.

1) ab = 72° 43′ } 2) cd = 72° 27′ }
3) ac = 78° 22′ } 4) db = 77° 58′ }
5) dx = 42° 59′
6) xq = 63° 20′ 35″
7) dq = 62° 15′.

3. *Aether der bei 140° schmelzenden Nitrobrombenzoësäure* (Fig. 3). — Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen System an und sind die Combination eines Prisma (hko) mit Pinakoïd (001), Orthodoma (101) und Klinopinakoïd (010); die Krystalle besitzen hohen Glanz und sind nach der Prismenachse und der Klinodiagonale verlängert, wodurch das Klinopinakoïd (010) vorherrschend wird.

a 010, h $\bar{h}$ko, k $\bar{h}\bar{k}$o, a' 0$\bar{1}$0, n h$\bar{k}$o, m hko, y 101, x 001.

1)	yh	=	62° 13′	179° 48′
2)	yn	=	117° 35′	
3)	ky	=	57° 37′	179° 24′
4)	ym	=	121° 47′	
5)	xy	=	35° 52′	
6)	ay	=	90° 15′	
7)	ax	=	89° 47′	circa 90°
8)	a'x	=	90° 24′	
9)	mn	=	64° 47′	
10)	kh	=	64° 52′	
11)	am	=	57° 50′	
12)	a'k	=	57° 35′	
13)	a'n	=	59° 16′.	

Spaltbar nach x, schwach nach a.

4. *Aether der bei 246° schmelzenden α Nitrobrombenzoësäure* (Fig. 4). — Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen System an und sind die Combination eines Prisma (hko) mit Orthodoma (101), Orthopinakoïd (100) und Basisfläche (001); die Krystalle sind farblos, besitzen hohen Glanz und sind nach der Prismenachse verlängert.

a $\bar{h}$ko, b hko, a' $\bar{h}\bar{k}$o, b' h$\bar{k}$o, m 100, y 101, x 001.

1)	xy	=	17° 21′	
2)	ym	=	67° 27′	
3)	xm	=	84° 28′	
4)	ab	=	46° 52′	179° 48′
5)	aa'	=	132° 55′	
6)	xa'	=	91° 30′	179° 48′.
7)	xa	=	88° 18′	

Sehr deutlich nach x spaltbar, nach anderen Richtungen nicht.

5. *Aether der Bromnitrodracylsäure* (Fig. 5). — Die Krystalle gehören ebenfalls dem monoklinoëdrischen System an und zeigen die einfache Combination eines Prisma (hko) mit schiefer Endfläche (001). Die Krystalle sind nach der

Prismenachse verlängert und oft nach derselben Richtung hohl, schwach gelb gefärbt, sonst aber von hohem Glanz.

a $\bar{h}$ko, b hko, d $\bar{h}$ko, c h$\bar{k}$o, x 001.

1)	ab	=	92° 18′	
2)	dc	=	92° 23′	
3)	ad	=	87° 20′	
4)	bx	=	76° 19′	179° 43′
5)	dx	=	103° 26′	
6)	xc	=	38° 48′.	

Nach x deutlich und sehr leicht spaltbar.

Hiernach ersieht man also, dafs ein wesentlicher Unterschied in den Krystallgestalten der drei Säuren nicht besteht; denn dieselben gehören alle dem monoklinoëdrischen Krystallsystem an und zeigen nur innerhalb desselben mehr oder weniger andere Flächen. Es scheint somit, als hätte verschiedene Stellung der Atome innerhalb einer Verbindung *keinen wesentlichen* Einfluſs auf die Krystallform.

Anhang. — Bei der Bereitung der Brombenzoësäure auch aus der möglichst gereinigten Benzoësäure mit Brom und Wasser bildet sich stets noch *Bromanil*, $C_6Br_4O_2$, als gelbe, in Wasser ganz unlösliche Verbindung, die man leicht durch verdünnte Alkalien von den Säuren trennen kann. Aus Chloroform krystallisirt Bromanil in grofsen goldglänzenden Blättchen, die dem Jodblei sehr ähnlich sind und weit über 200° noch nicht schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. In Aether und besonders in kochendem Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist es löslich. Die Brombestimmung ergab einen etwas zu geringen und die Verbrennung einen etwas zu hohen Werth; wahrscheinlich entsteht auch etwas Tribromchinon, wie neben dem Chloranil bei dessen Bereitung,

welches durch Krystallisation auch nicht vollständig gereinigt werden kann. (Vgl. Zeitschr. f. Chem., neue Folge, III, 41.)

0,2610 Grm. gaben 0,4605 AgBr, und 0,2006 gaben 0,3483 AgBr, und 0,2225 Grm. gaben 0,1465 $C\Theta_2$.

	berechnet		gefunden	
C_6	72	16,9	17,9	—
Br_4	320	75,5	75,1	73,9
Θ_2	32	7,6	—	
	424	100,0.		

Das Bromanil mit Natronlauge gekocht giebt eine rothe Lösung, aus der sich lange rubinrothe Nadeln absetzen, die in Wasser leicht löslich sind. Aus der ziemlich gesättigten Lösung derselben fällt Salzsäure einen ziegelrothen schuppigen Niederschlag von *Bromanilsäure*, $C_6Br_2H_2\Theta_4$, die aus Wasser in platten rothen Nadeln krystallisirt und über 230° erst schmelzbar und flüchtig ist. Aus ihrer Lösung oder der ihrer Salze fällt salpetersaures Silber einen rothen Niederschlag, der folgende Zusammensetzung hat.

0,2376 Grm. gaben 0,1769 Ag, d. h. 42,7 pC. Ag. $C_6Br_2\Theta_2(Ag_2\Theta_2)$ verlangt 42,2 Ag.

Die Bildung des Bromanils erfolgt vielleicht nach den Gleichungen:

1) $C_6H_3(C\Theta.\Theta H) + Br_2 + H_2\Theta = C_6H_3(\Theta H) + C\Theta_2 + 2\,HBr.$

2) $C_6H_3(\Theta H) + 12\,Br + H_2\Theta = C_6Br_4\Theta_2 + 8\,BrH.$

Berichtigung.

In Bd. CXLII, S. 329 ist statt der unter Zeile 18 v. o. stehenden Gleichung zu setzen:

$$C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2CH_3\end{cases} + \begin{matrix}CH_3CO_2\\NaO\end{matrix}\Big\}C_6H_4 = 2\,C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2Na\end{cases}.$$

Ausgegeben den 20. Juli 1867.

Fig. 1.

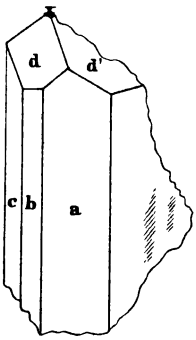


Fig. 4.

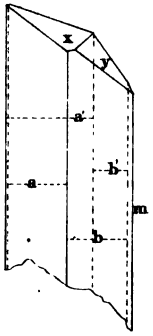


Fig. 2.

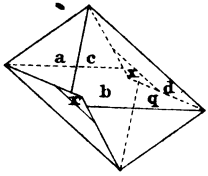


Fig. 3.

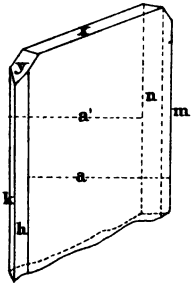
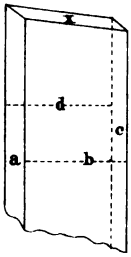


Fig. 5.



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIII. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe.

LIII. Ueber Phtalschwefelsäure;

von *O. Loew.*

Die einzige bis jetzt bekannte dreibasische Säure, welche durch unmittelbare Vereinigung einer Dicarbonsäure mit Schwefelsäure entsteht, ist die von Fehling entdeckte Bernsteinschwefelsäure. Im Besitz einer gröfseren Menge Phtalsäure versuchte ich eine jener Bernsteinsäure analog zusammengesetzte Phtalschwefelsäure darzustellen:

Bernsteinschwefelsäure: $3\,HO.(C_4H_3)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_3$

Phtalschwefelsäure: $3\,HO.(C_{12}H_3)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_3$

und habe dieselbe auf folgende Weise gewonnen.

Auf Phtalsäure wird überschüssige wasserfreie Schwefelsäure destillirt, das Gemisch in einer hermetisch verschlossenen Röhre längere Zeit auf 100° bis 105° C. erhitzt, die Röhre hernach zertrümmert, und der Inhalt feuchter Luft ausgesetzt. Wird das später in Wasser gelöste Säure-

gemisch in der Kälte mit kohlensaurem Blei neutralisirt, so bleiben schwefelsaures und phtalsaures Blei ungelöst und phtalschwefelsaures Bleioxyd geht in Lösung. Diese Lösung wird in gelinder Wärme concentrirt, dann durch Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die nicht zu verdünnte Lösung mit Alkohol versetzt. Das hierdurch ausgefällte weifse amorphe Barytsalz lieferte bei der Analyse folgende Resultate :

0,426 Grm. mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,268 schwefelsauren Baryt.

0,378 Grm. mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,354 Kohlensäure und 0,061 Wasser.

0,158 Grm. mit Soda und Salpeter geschmolzen gaben 0,080 schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
Ba_2	35,96	36,99
C_{16}	25,19	25,50
H_4	1,05	1,78
S_2	8,40	7,00
O_{14}	29,40	—
	100,00.	

Jenes Salz ist daher, wenn schon (aus gleich anzugebendem Grunde) die gefundene mit der berechneten procentischen Zusammensetzung nicht sehr genau übereinstimmt, als einfach-saurer phtalschwefelsaurer Baryt anzusprechen :

$$\left.\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right\}.(C_{12}H_5)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2.$$

Die wässerigen Lösungen der Phtalschwefelsäure und ihrer Salze erfahren beim Kochen partielle Zersetzung unter Freiwerden von Schwefelsäure und wahrscheinlich gleichzeitiger Reproduction von Phtalsäure. Die Lösung des Bleisalzes erleidet diese Umwandlung beim Verdampfen schon in gelinder Wärme. Daher kommt es, dafs bei obigen Analysen

der Gehalt an Baryum und Kohlenstoff zu hoch, und der Schwefelgehalt zu niedrig ausgefallen ist.

Ich habe mich bemüht, krystallisirbare andere Salze der Phtalschwefelsäure darzustellen, aber ohne Erfolg; ich habe immer nur syrupartige Salzmassen erhalten. — Die Säure selbst gesteht beim Concentriren der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zu einem krystallinischen Magma. Die ganze Ausbeute bei obiger Darstellung beträgt nicht mehr als etwa ein Zehntel der verwandten Phtalsäure.

LIV. Ueber Phenylendiäthylaceton und Aethylendiäthylaceton;

von Dr. *G. Wischin.*

Die beiden zu beschreibenden Verbindungen, welche ihrer Bildungsweise nach als gemischte Acetone der Phtalsäure und Bernsteinsäure aufzufassen sind, wurden nach der Methode erhalten, welche Freund und Kalle angewandt haben, um Acetone einbasischer Säuren darzustellen, nämlich durch Einwirkung der Zinkverbindung eines Alkoholradicals auf das entsprechende Säurechlorid.

Phenylendiäthylaceton : $\begin{matrix} C_{12}H_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right]$ entsteht beim Zusammenbringen von Zinkäthyl mit Phtalsäurechlorid nach folgender Zersetzungsgleichung :

$$\begin{matrix} C_{12}H_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] + (C_4H_5Zn)_2 = (ZnCl)_2 + \begin{matrix} C_{12}H_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right].$$

Zur Darstellung des Phtalsäurechlorids, welches ich nirgends beschrieben finde, bediente ich mich folgender Methode : In einer geräumigen Retorte wird fein gepulverte,

bei 100° getrocknete Phtalsäure (1 Aeq.) mit Fünffach-Chlorphosphor (2 Aeq.) auf das Innigste gemengt. Nach einigen Minuten beginnt eine ziemlich lebhafte Reaction. Da hierbei durch Einwirkung des gebildeten Phtalsäurechlorids auf noch unzersetzte Phtalsäure immer sehr beträchtliche Quantitäten von Phtalsäureanhydrid gebildet werden, während ein grofser Theil des angewandten Phosphorchlorids unzersetzt bleibt, so ist es unbedingt erforderlich, durch fünf- bis sechsstündiges Kochen des Retoreninhalts mit aufsteigendem Kühlrohr den gröfsten Theil des entstandenen Anhydrids in Phtalsäurechlorid zu verwandeln. Läfst man die Flüssigkeit längere Zeit an einem kühlen Orte stehen, so krystallisiren abermals nicht unbedeutende Quantitäten vom Anhydrid aus, die man durch längeres Erhitzen mit der nöthigen Menge Phosphorchlorid gleichfalls noch in Phtalsäurechlorid überführt. Man unterwirft nun die ganze Flüssigkeit der Destillation und erhält hierbei das Phtalsäurechlorid in reichlicher Menge, als eine stark lichtbrechende, bei 0° erstarrende, bei 268° C. constant und unzersetzt siedende Flüssigkeit. Es zerlegt sich mit Wasser nur langsam und kann sogar längere Zeit mit kohlensaurer Natronlösung erhitzt werden, ehe es zersetzt wird.

Eine Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

0,2895 Grm. lieferten 0,4039 AgCl, entsprechend 34,5 pC. Cl. Die Formel verlangt 34,9 pC. Cl.

Etwa 10 Grm. des reinen Chlorids wurden mit ungefähr dem zehnfachen Volumen an reinem, zwischen 82 bis 86° C. siedendem Benzol verdünnt und zu dieser Lösung ganz allmälig, unter fortwährendem Umschütteln, Zinkäthyl tropfenweise zugefügt. Jeder Tropfen bewirkt eine sehr lebhafte Reaction, und es ist daher bisweilen, im Falle nämlich die Flüssigkeit zu warm wird, geboten, den Kolben durch kaltes Wasser abzukühlen. Wird die Verdünnung gröfser, als ich

oben angegeben, genommen, und gleich Anfangs sehr stark abgekühlt, so kann man die ganze, zur Zersetzung ausreichende Menge des Zinkäthyls zusetzen, ohne dafs eine Einwirkung bemerklich ist; ja man mufs in diesem Falle den Kolben in heifses Wasser setzen, um die Reaction einzuleiten. Die letztere erfolgt dann aber stets mit solcher Heftigkeit, dafs sie sich nicht mehr mäfsigen läfst; und man erhält dabei durch tiefer eingreifende Zersetzung noch andere Producte, welche die sonst so ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit des Acetons vollständig verhindern. Um daher bei der Darstellung dieses Körpers sicher zu gehen, ist es gerathen, die Reaction bei einer Temperatur von 15 bis 20° einzuleiten, bei welcher Temperatur jeder Tropfen des Zinkäthyls sofort zersetzt wird.

Das ausgeschiedene Chlorzink setzt sich ganz fest am Boden des Gefäfses, den gröfsten Theil des gebildeten Acetons mechanisch einhüllend, ab, während das abgegossene Benzol verhältnifsmäfsig nur wenig von dem entstandenen Producte aufgelöst enthält, welches durch Verdunsten des Benzols leicht gewonnen werden kann. Den Kolbeninhalt versetzt man mit etwas Wasser und giefst die Chlorzinklösung von dem gebildeten Aceton, welches sich zunächst als schweres, etwas braun gefärbtes Oel absetzt, ab. Man kocht, um die Substanz von den anhaftenden Spuren von Benzol vollständig zu befreien, mit etwas Wasser, löst darauf in Aether, schüttelt die Lösung zur Entfernung der in Folge eines kleinen Ueberschusses an Phtalsäurechlorid regenerirten Phtalsäure zuerst mit etwas ganz verdünnter Natronlösung, dann mit Wasser, endlich mit wenig Thierkohle, und überläfst die ätherische Lösung in einem Kolben sich selbst. Man erhält nach diesem Verfahren prächtige, grofse, farblose Krystalle, die einen sehr angenehmen Fruchtgeruch

besitzen und bei 52° schmelzen. Der Körper ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Vergebens versuchte ich eine für die Acetone der einbasischen Säuren characteristische Verbindung mit sauren schwefligsauren Alkalien darzustellen.

Wie bereits bemerkt, genügen sehr kleine Mengen von Verunreinigungen, um die Krystallisation dieses Körpers zu verhindern, wie folgende Verbrennung der unkrystallisirten syrupdicken Flüssigkeit zeigt:

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	75,8	76,3
H_{14}	14	7,4	7,7
O_4	32	16,8	—
	190	100,0.	

Eine Verbrennung der aus Aether umkrystallisirten Substanz ergab folgende Resultate:

0,3228 Grm. lieferten 0,8978 CO_2 und 0,2248 HO.

berechnet für die Formel $\frac{C_{12}H_4}{(C_4H_5)_2}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right.$			gefunden
C_{24}	144	75,8	75,8
H_{14}	14	7,4	7,7
O_4	32	16,8	—
	190	100,0.	

Aethylendiäthylaceton: $\frac{C_4H_4}{(C_4H_5)_2}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right.$, entsteht aus Bernsteinsäurechlorid und Zinkäthyl nach folgender Zersetzungsgleichung:

$$\begin{matrix}C_4H_4\\Cl_2\end{matrix}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right. + (C_4H_5Zn)_2 = (ZnCl)_2 + \frac{C_4H_4}{(C_4H_5)_2}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right.$$

bei Beobachtung derselben Vorsichtsmafsregeln, welche bei der Darstellung des Phenylendiäthylacetons angeführt sind. Doch mufs ich im Allgemeinen bemerken, dafs sich dieser Körper, da er weder krystallisirt, noch unzersetzt siedet, verhältnifsmäfsig viel schwieriger darstellen läfst, als

der Phenylendiäthylaceton, und nur bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschrift erhält man ein reines Product, wie folgende Analyse ausweist:

0,3532 Grm. lieferten 0,8710 CO_2 und 0,3061 HO.

berechnet für die Formel $\frac{C_4H_4}{(C_4H_5)_2}\left[\frac{C_2O_2}{C_2O_2}\right]$			gefunden
C_{16}	96	67,6	67,3
H_{14}	14	9,8	9,7
O_4	32	22,6	—
	142	100,0.	

Der Aethylendiäthylaceton bildet eine schwach gelblich gefärbte, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, löst sich leicht in Aether und Alkohol. Er verbindet sich ebenfalls nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

LV. Ueber Schwefligsäurecyanid und andere Zersetzungsproducte des Schwefligsäurechlorids;

von Dr. *Fr. Gauhe.*

Das Schwefligsäurechlorid läfst sich leicht in hinreichender Menge durch Einleiten von schwefliger Säure in Fünffach-Chlorphosphor gewinnen, wenn man, wie Carius vorschlägt, mindestens zwei Pfund des Phosphorsuperchlorids verwendet. Die Hauptschwierigkeit der Methode besteht in der Trennung des entstandenen Schwefligsäurechlorids vom Phosphoroxychlorid und kann man zu dem Zweck die Flüssigkeiten nicht oft genug fractioniren. Aus diesem Grund erhielt ich nie mehr als 200 Grm. reines Schwefligsäurechlorid aus zwei Pfund Fünffach-Chlorphosphor, während die theoretische

Menge der Ausbeute ungefähr 600 Grm. beträgt. Das so erhaltene Chlorid siedete constant zwischen 78 und 79° C. und enthielt nur Spuren von Phosphoroxychlorid.

Ich habe sein Verhalten gegen einige chemische Agentien untersucht und erlaube mir die Resultate in Folgendem mitzutheilen.

I. *Schwefligsäurechlorid und Cyansilber.*

Schwefligsäurechlorid und Cyansilber wirken schon in der Kälte auf einander, und zwar ist die Reaction bei Anwendung von nur 10 Grm. Schwefligsäurechlorid so heftig, dafs man durch Abkühlen der Zersetzung des entstandenen Products vorbeugen mufs. Nach Beendigung der Reaction zeigt sich der Hals des Kochfläschchens mit weifsen glänzenden Kryställchen bedeckt. Absoluter Aether zieht aus dem Rückstand eine leicht lösliche Substanz aus, die beim Verdunsten des Aethers, zuletzt über Schwefelsäure, schöne, weifse, oft zolllange Krystallnadeln hinterläfst. Nach vollständigem Trocknen über Schwefelsäure wurden diese Krystalle analysirt.

0,1065 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,0930 Kohlensäure.

0,1210 Grm. Substanz lieferten mit Kalk und Sauerstoff verbrannt 0,2825 schwefelsauren Baryt.

0,1585 Grm. Substanz lieferten mit Natronkalk verbrannt 0,3150 Platin aus Ammoniumplatinchlorid.

	Berechnet		Gefunden
S_2	32	32	32,1
C_4	24	24	23,8
N_2	28	28	28,2
O_4	16	16	—
	100	100.	

Die erhaltene Substanz war somit Schwefligsäurecyanid $\left(S_2O_2\left\{\begin{matrix}C_2N\\C_2N\end{matrix}\right.\right)$, und die Zersetzung nach der Gleichung:

$$S_2O_2Cl_2 + 2\,AgC_2N = S_2O_2\left\{\begin{matrix}C_2N\\C_2N\end{matrix}\right. + 2\,AgCl$$

erfolgt.

Das Schwefligsäurecyanid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln, deren spec. Gew. bei 18° C. annähernd 1,44 beträgt. Der Geruch der Verbindung reizt zu Thränen und erzeugt ein scharfes Kratzen im Schlunde. Sie zersetzt sich schon beim längeren Stehen an der Luft leicht, schmilzt etwa bei 70° C. und sublimirt in glänzenden weifsen Krystallblättchen. Ist die Verbindung nicht ganz rein oder schon theilweise zersetzt, so sublimirt sie in gelben Oeltropfen.

Bei der Darstellung ist namentlich darauf zu achten, dafs das verwandte Schwefligsäurechlorid rein und frei von Phosphoroxychlorid sei. Bei einem Gehalt an Phosphoroxychlorid wird die Verbindung schmierig, krystallisirt schwer und zersetzt sich sehr schnell.

Die Hoffnung, beim Kochen des Cyanids mit Säuren oder Alkalien eine der Malonsäure analog constituirte Verbindung von der Formel $S_2O_2\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}HO_2\\HO_2\end{matrix}$ zu erhalten, verwirklichte sich nicht. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren entstand Blausäure und schweflige Säure. Beim Kochen mit Alkalien erhielt ich schwefligsaures Kali und Cyankalium. Die Verbindung verhält sich also hierin den Cyaniden der einbasischen Säuren analog.

Wie auf Cyansilber wirkt Schwefligsäurechlorid auch auf Jod- und Bromsilber ein. Die Zersetzung scheint indessen etwas complicirter zu sein, da hierbei auch Jod und Brom frei werden.

II. *Schwefligsäurechlorid und Zinkäthyl.*

Schwefligsäurechlorid und Zinkäthyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter sehr lebhafter Reaction auf einander ein. Es wurden deshalb vermittelst eines Kohlensäurestroms, der durch ein mit Schwefligsäurechlorid gefülltes und erwärmtes Kochfläschchen strich, die Dämpfe des Schwefligsäurechlorids auf eine Zinkäthylschicht geleitet. Nach Beendigung der Reaction, die ruhig und fast ohne Erwärmung erfolgte, wurde die zähe Masse mit Wasser versetzt und die gleichzeitig mit einer beträchtlichen Menge von Zinkoxyd sich abscheidenden Oeltropfen mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Sie scheiden sich als Oelschicht auf dem Destillat ab. Das Oel wurde abgehoben, getrocknet und rectificirt; es ging fast vollständig bei 91° C., dem Siedepunkt des Schwefeläthyls, über. Die Analyse bestätigte die Identität der Substanz mit Schwefeläthyl, denn :

0,3040 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3127 Wasser und 0,5940 Kohlensäure.

0,2155 Grm. Substanz lieferten mit Kalk und Sauerstoff verbrannt 0,5570 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet		Gefunden
S_2	32	35,6	35,5
C_8	48	53,3	53,3
H_{10}	10	11,1	11,4
	90	100,0	100,2.

Die Zersetzung war demnach *nicht* wie erwartet nach der Formel :

$$S_2O_2Cl_2 + 2\,ZnC_4H_5 = S_2O_2\begin{Bmatrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{Bmatrix} + 2\,ZnCl,$$

sondern etwa nach der Gleichung :

$$S_2O_2Cl_2 + 3\,ZnC_4H_5 = S_2\begin{Bmatrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{Bmatrix} + 2\,ZnCl + ZnO + C_4H_5O$$

erfolgt.

Versuche, bei denen das Zinkäthyl mit Aether oder Benzol verdünnt wurde, führten zu demselben Resultat.

III. *Schwefligsäurechlorid und Benzol.*

Schwefligsäurechlorid und Benzol wurden in der Hoffnung zusammengebracht, das Chlorid der Phenylschwefligsäure zu erhalten nach der Formel :

$$S_2O_2Cl_2 + C_{12}H_6 = C_{12}H_5(S_2O_2)Cl + HCl.$$

Eine Reaction trat indefs erst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur über 200° C. ein. Das Schwefligsäurechlorid wurde dabei vollkommen zerstört. Beim Oeffnen des Rohrs entwich eine sehr grofse Menge Salzsäure und das Rohr enthielt eine geringe Menge eines übel riechenden Oels, Chlorphenyl, viel freien Schwefel, und etwas Benzoësäure oder eine derselben sehr ähnlichen Säure.

Ueber die brom- und chlorhaltigen Verbindungen des Cetens und die Derivate derselben;

von *J. J. Chydenius.* *)

In der Absicht, zu der Kenntnifs der höchsten Glieder der Kohlenwasserstoffe aus der homologen Reihe C_nH_{2n} beizutragen, habe ich einige Versuche ausgeführt, deren Ausgangspunkt das Ceten $C_{16}H_{32}$ war. Dasselbe war nach Dumas und Peligot's Verfahren, durch Destillation des Cetylalkohols (Aethals) mit wasserfreier Phosphorsäure, dargestellt.

*) Compt. rend. LXIV, 180.

Das Ceten vereinigt sich sehr leicht mit dem Brom, und die Reaction geht recht energisch vor sich. Die beste Art, die resultirende Verbindung darzustellen, besteht darin, Ceten und Wasser in einen Kolben zu bringen und unter stetem Schütteln das Brom tropfenweise zuzusetzen.

Das Cetenbromür $C_{16}H_{32}Br_2$ ist eine gelbliche Flüssigkeit von gröfserem spec. Gewicht als das des Wassers, welche nicht, weder in der Luft noch im leeren Raum, unzersetzt destillirt werden kann. Behandelt man es mit alkoholischer Kalilösung, so zersetzt es sich und man erhält Bromkalium und einfach-gechlortes Ceten $C_{16}H_{31}Br$, welches eine gelbe Flüssigkeit und specifisch leichter als Wasser ist; es ergab 23,45 pC. Brom, während die Formel 23,10 verlangt.

Das Ceten vereinigt sich auch direct mit Chlor; doch ist es schwierig, reine und gut bestimmte Verbindungen zu erhalten. Leitet man einen Strom von Chlorgas durch Ceten, welches auf Wasser schwimmt, so erhält man schliefslich einen halbflüssigen Körper von gröfserem specifischem Gewicht als das des Wassers, welcher 51,15 pC. Chlor enthält; diefs entspricht mehr als 6 und weniger als 7 Atom Chlor auf 1 Mol. Ceten. Ich habe die Versuche mit den Chlorverbindungen nicht weiter verfolgt, aber die durch Zersetzung der Bromverbindungen resultirenden Producte untersucht.

Destillirt man das einfach-gebromte Ceten mit Natriumäthylat oder mit Kalkhydrat, so erhält man, zugleich mit Alkohol oder Wasser, einen neuen Kohlenwasserstoff. Aber der so erhaltene Körper enthält noch kleine Mengen Brom, und um ihn zu reinigen mufs man ihn über Natrium destilliren. Diesem neuen Kohlenwasserstoff, welchen ich *Cetylen* genannt habe, kommt die Formel $C_{16}H_{30}$ zu (gefunden wurden

86,28 pC. Kohlenstoff und 13,85 pC. Wasserstoff; es berechnen sich 86,49 pC. Kohlenstoff und 13,51 pC. Wasserstoff).

Das Cetylen, welches das bis jetzt bekannte höchste Glied der mit dem Acetylen beginnenden homologen Reihe bildet, ist eine farblose ölige Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewicht als das des Wassers; es kann ohne Zersetzung destillirt werden; sein Siedepunkt liegt zwischen 280 und 285°. In einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether erstarrt es, aber bei — 25° wird es wieder flüssig. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Setzt man zu 1 Mol. Cetylen 2 Atome Brom, so verbinden sich beide Körper direct zu einer gelben Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht gröfser ist als das des Wassers und welche durch alkoholische Kalilösung sehr leicht angegriffen wird. Mischt man die beiden Flüssigkeiten und läfst sie dann einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich an den Wandungen des Gefäfses Krystalle von Bromkalium aus. Erhitzt man die alkoholische Lösung, so ist die Einwirkung energischer, und man kann dann eine bromhaltige Flüssigkeit abscheiden, welche jedoch durch ausgeschiedenen Kohlenstoff schwarz oder stark dunkel gefärbt ist. Sucht man das Brom wegzuschaffen, so erhält man einen farblosen Kohlenwasserstoff, dessen gröfserer Theil bei 275° siedet und welcher nach der Analyse Ceten ist. Es wird also ein Theil des Cetylens vollständiger zersetzt unter Abgabe von Wasserstoff an den Rest zur Wiederbildung von Ceten, und es entsteht nicht, wie ich es gehofft hatte, ein neuer Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{28}$, welcher 2 At. Wasserstoff weniger als das Cetylen enthalten und mit dem Terpentinöl in eine Reihe gehören würde.

Ich habe noch einige Versuche angestellt um zu sehen, ob sich ein das Ceten als Radical enthaltendes Glycol darstellen lasse. Erhitzt man eine ätherische Lösung von Cetenbromür mit oxalsaurem Silber in einer geschlossenen Röhre

auf 100°, so erhält man Oxalsäure und Cetylen. Die Reaction geht also vor sich gemäfs der Gleichung :

$$C_{16}H_{32}Br_2 + C_2Ag_2O_4 = 2\,AgBr + C_2H_2O_4 + C_{16}H_{30}.$$

Erhitzt man das Cetenbromür mit essigsaurem Silber und krystallisirbarer Essigsäure auf 130 bis 140°, so bleibt nach Abscheidung des Bromsilbers und der freien Essigsäure eine halbflüssige Masse, welche nicht destillirt werden kann und welche vermuthlich die Essigsäure-Verbindung des gesuchten Glycols enthält. Mit festem Aetzkali erhitzt entwickelt sie Wasserstoff, und wenn man dann das Kali in Wasser löst und die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so bemerkt man den Geruch der unteren Glieder der Reihe der fetten Säure.

Ich habe auch versucht, die Masse, welche die vermuthete Essigsäure-Verbindung enthielt, mit alkoholischer Kalilösung zu behandeln, aber ich habe nach diesem Verfahren nur unreine, mehr oder weniger zersetzte Producte erhalten.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck.

Ueber einige Gerbsäuren.

III. Chinagerbsäure;

von *O. Rembold.*

Die Chinagerbsäure, nach dem zuletzt von R. Schwarz*) angegebenen Verfahren bereitet, zerfällt in wässeriger Lö-

*) Sitzungsber. d. Wiener Acad. VII, 249.

sung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht in *Zucker* und *Chinaroth*. Das letztere, welches sich als braunrothes Pulver abgeschieden hatte, wurde abfiltrirt, das Filtrat zuerst mit Barytwasser von der Schwefelsäure befreit, dann mit basisch-essigsaurem Blei das Fällbare entfernt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Aus der concentrirten Flüssigkeit fiel nun auf Zusatz von Alkohol eine Baryumverbindung des Zuckers als flockiger Niederschlag heraus, welche mit Alkohol gewaschen, zwischen Papier abgedrückt und auf Porcellan getrocknet, zu gummiartiger Masse wurde, die sich zu einem weifsen Pulver zerreiben liefs.

Nach dem Trocknen bei 60° gab die Analyse :

0,3695 Grm. Substanz gaben 0,3523 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

0,6823 Grm. Substanz gaben 0,2872 schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen nähern sich der nachstehenden Formel :

	$C_6H_{11}BaO_6.H_2O$	gefunden
C	27,1	28,2
H	4,9	5,0
Ba	25,8	24,6.

Der aus dieser Baryumverbindung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Zucker erschien als gelblicher Syrup von Caramelgeruch, der sich in der Wärme dunkler färbte und die Reactionen des Traubenzuckers zeigte. Seine Menge war nicht unbeträchtlich.

Für das *Chinaroth* hat Schwarz verschiedene Zahlen gefunden :

	a.	b.
C	55,4	53,6
H	5,7	5,4.

a. Durch freiwillige Zersetzung der Chinagerbsäure an der Luft.

b. Durch Fällen des ammoniakalischen Auszugs der Rinde mit Salzsäure, Kochen der Fällung mit Kalkmilch, Ausziehen des Rückstands mit Salzsäure, Wiederlösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure.

Beide Präparate bei 100° getrocknet.

Das von mir durch Zersetzen der Chinagerbsäure mit Schwefelsäure erhaltene Product, gereinigt durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, gab, bei 130 bis 135° getrocknet bis das Gewicht constant blieb, folgende Resultate:

0,2873 Grm. Substanz gaben 0;6047 Kohlensäure und 0,1032 Wasser.
0,2775 „ „ „ 0,5857 „ „ 0,0968 „

	In 100 Theilen:	
C	57,4	57,6
H	3,9	3,9.

Die Lösung des Chinaroths in sehr verdünntem Ammoniak wird von Chlorbaryum und Chlorcalcium gefällt.

Die Niederschläge sind sehr feinflockig, dunkelrothbraun und schwer auszuwaschen.

Noch feucht vom Filter genommen und auf Porcellan getrocknet gaben sie schwarzbraune, zu rothem Pulver zerreibliche Stücke. Nach dem Trocknen bei 135° wurde für diese Verbindungen gefunden:

Calciumverbindung:

0,2496 Grm. Substanz gaben 0,4905 Kohlensäure und 0,0828 Wasser.
0,318 „ „ „ 0,071 schwefelsaures Calcium.

Baryumverbindung:

0,2552 Grm. Substanz gaben 0,4351 Kohlensäure und 0,0761 Wasser.
0,2426 „ „ „ 0,078 schwefelsaures Baryum.

Will man das Chinaroth und diese Verbindungen unter einen empirischen Ausdruck bringen, so läfst sich berechnen:

$C_{28}H_{22}O_{14}$	gefunden	$C_{28}H_{20}CaO_{14}$	gef.	$C_{28}H_{20}BaO_{14}$	gef.
C 57,7	57,5	C 54,2	53,6	C 46,8	46,5
H 3,8	3,9	H 3,2	3,6	H 2,8	2,9
		Ca 6,4	6,6	Ba 19,1	19,2.

Um noch einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Natur des Chinaroths zu erhalten, wurde es mit schmelzendem Kalihydrat (1 : 4) oxydirt.

Neben einer gewissen Menge eines braunen humusartigen Products wurde vornehmlich *Protocatechusäure* erhalten. An dem stechenden Geruch, der beim Absättigen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure auftrat, liefs sich auch etwas Essigsäure erkennen.

Die Protocatechusäure war mit Aether ausgezogen, mit Kohle gereinigt, und hat ergeben (bei 100° getrocknet) :

0,2634 Grm. Substanz 0,5221 Kohlensäure und 0,0976 Wasser.

	$C_7H_6O_4$	gefunden
C	54,5	54,1
H	3,9	4,1.

Eine neue Formel für die *Chinagerbsäure* aufzustellen möchte verfrüht sein, da, wie aus einem Vergleich meiner Zahlen mit denen von Schwarz hervorgeht, das Chinaroth von wechselnder Zusammensetzung sein kann; denn wenn auch die Temperaturen des Trocknens verschieden waren, so sind die Differenzen doch nicht durch einen blofsen Unterschied im Wassergehalt erklärbar. Das Chinaroth von Schwarz ist, auf denselben Kohlenstoffgehalt wie das meinige berechnet, wasserstoffreicher.

	$C_{28}H_{22}O_{14}$	Rembold	$C_{28}H_{24}O_{15}$	Schwarz (a)	$C_{28}H_{22}O_{16}$	Schwarz (b)
C	57,7	57,5	55,1	55,4	53,8	53,6
H	3,8	3,9	5,5	5,7	5,1	5,4.

Vorerst sollte nur gezeigt werden, dafs die Chinagerbsäure in die Gruppe der zuckerliefernden Verbindungen gehört.

IV. Chinovagerbsäure.

Mit einer kleinen Quantität dieser Verbindung, die von einer früheren Untersuchung*) erübrigt war, wurde constatirt, dafs sie sich nach dem bei der Chinagerbsäure eben

*) Diese Annalen LXXIX, 130.

beschriebenen Verfahren gleichfalls in *Zucker* und *Chinovaroth* spalten läfst.

Die Menge des Chinovaroths, die zu Gebote stand, reichte eben nur hin, sich zu vergewissern, dafs es mit Kalihydrat oxydirt eine Säure liefert, die ihren Eigenschaften nach unzweifelhaft *Protocatechusäure* ist.

V. Ratanhiagerbsäure;

von *A. Grabowski.*

Die Ratanhiawurzel und das daraus bereitete Extract enthält eine Gerbsäure, über welche Wittstein einige Mittheilungen gemacht hat *). Aether zieht sie zugleich mit dem Wachs aus, von dem sie durch Behandeln mit Weingeist befreit wird. Sie ist roth, löst sich in Wasser trübe auf, reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali, giebt mit Eisenoxyd eine dunkelgrüne Färbung und mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, für den Wittstein $C_{54}H_{24}O_{21} + 2PbO$ berechnet.

Vermittelst desselben kann sie gereinigt und von dem Ratanhin **) abgetrennt werden.

Durch Erhitzen ihrer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Wittstein ein rothes amorphes Harz (*Ratanhiaroth*), in welchem er C 70,7, H 5,7, O 23,6 fand.

Daneben entsteht ein zuckerartiger Körper.

Die Ratanhiagerbsäure gehört also gleichfalls in die Gruppe der zuckerbildenden Substanzen.

Ich habe zerriebenes Ratanhiaextract mit Wasser ausgekocht, die Lösung klar filtrirt, mit Bleizucker gefällt, den Niederschlag zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es schied sich ein rothbraunes

---

*) Gmelin, Handbuch VII, 943.

**) Chem. Centralblatt 1865, S. 1158.

amorphes Pulver aus, welches sich in verdünntem Ammoniak völlig löste und durch Fällen mit Salzsäure gereinigt werden konnte.

Ich erhielt jedoch für diesen Körper andere Zahlen als **Wittstein** für sein Ratanhiaroth.

0,3032 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0,6757 Kohlensäure und 0,1166 Wasser.

In 100 Theilen :		$C_{26}H_{22}O_{11}$ (?)
C	60,8	61,2
H	4,2	4,3.

Die Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$ ist dieselbe, die zuletzt **Rochleder** für ein rothes Zersetzungsproduct des Kastaniengerbstoffs aufgestellt hat *).

Dieses letztere giebt mit Aetzkali in der Hitze behandelt *Protocatechusäure* und *Phloroglucin*, und *ganz dasselbe Verhalten fand ich auch bei dem Ratanhiaroth.*

Das Verfahren, diese beiden Producte zu trennen, ist bekannt. Die Eigenschaften des Phloroglucins lassen eine Verwechslung nicht zu; die Protocatechusäure habe ich analysirt.

0,2621 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5257 Kohlensäure und 0,0944 Wasser.

	$C_7H_6O_4$	gefunden
C	54,5	54,7
H	3,9	4,0.

Der von dem Ratanhiaroth getrennte Zucker, gereinigt, wie in der vorigen Mittheilung über die Chinagerbsäure angegeben ist, erschien als süfslicher Syrup, der nach Monate langem Stehen Ansätze einer Krystallisation zeigte.

Das gewöhnliche Ratanhiaextract giebt mit Aetzkali geschmolzen Protocatechusäure und Phloroglucin besonders

*) Sitzungsberichte der Wiener Academie, 1866, Novemberheft; im Auszug Zeitschrift für Chemie 1867, S. 80.

reichlich. Es verhält sich in diesem Betracht wie das Catechu und das Kino *).

VI. Filixgerbsäure;

von *G. Malin.*

Ein Decoct der Farnwurzel ist trübe und läfst sich schwer klar filtriren. Es giebt an Aether eine Menge eines braunen schmierigen Harzes ab. Fällt man nach dieser Behandlung die Flüssigkeit mit Bleizucker, so entsteht ein bräunlichgrauer, nicht sehr reichlicher Niederschlag (A).

Er wurde gut ausgewaschen und unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei abgelaufene Flüssigkeit giebt gelinde verdunstet einen amorphen bräunlichen extractartigen Rückstand, den man nach der bisher noch geltenden Betrachtungsweise als eine *Filixgerbsäure* bezeichnen müfste. Man kann diese durch partielle Fällung ihrer Lösung mit Bleizucker, Entfernen der ersten gefärbten Partie des Niederschlags und Zersetzen des lichteren Theils derselben in der vorigen Weise reinigen; sie hat dann grofse Aehnlichkeit mit der Chinagerbsäure.

Sie ist hygroscopisch, giebt eine etwas trübe Lösung, wird von starkem Alkohol wenig, von gewöhnlichem Weingeist ziemlich reichlich aufgenommen, giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Soda violettroth werdende Färbung, reducirt alkalische Kupferoxydlösung und wird von Leimlösung gefällt.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht scheiden sich bald dunkelziegelrothe Flocken eines Zersetzungsproductes ab, welches dem Chinaroth der Chinagerbsäure entspricht (Filixroth).

---

* Diese Annalen CXXXIV, 118.

In der davon getrennten Flüssigkeit ist Zucker enthalten, den man gewinnt, indem man sie mit basisch-essigsaurem Blei ausfällt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet, vom Schwefelblei trennt und eindampft.

Er wurde als honiggelber süfslicher syrupartiger Rückstand erhalten.

Zur Analyse diente eine bei 70° getrocknete Substanz. Die hinterbleibende kleine Menge Asche wurde abgezogen.

0,1998 Grm. Substanz gaben 0,2934 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

	$C_6H_{12}O_6$	gefunden
C	39,9	40,0
H	6,7	7,0.

Filixroth. — Das Rohproduct löste sich zum kleineren Theil in kochendem Weingeist mit braunrother Farbe, und nach dem Verdunsten hinterblieb es als fast schwarze glänzende spröde Masse.

Der vom Weingeist nicht gelöste Theil war löslich in verdünntem Ammoniak und daraus durch Salzsäure fällbar. Nach dieser Behandlung gut ausgewaschen, bei 130° getrocknet und analysirt wurde erhalten :

0,2914 Grm. Substanz gaben 0,6451 Kohlensäure und 0,100 Wasser.

Dieſs entspricht C 60,3; H 3,8 pC.

In der vom Bleiniederschlage A abgelaufenen Flüssigkeit ist noch eine Quantität von Filixgerbsäure gelöst, die durch Fällen mit basisch-essigsaurem Blei gewonnen werden kann.

Sie entging der Fällung durch den Bleizucker, weil zugleich Essigsäure frei wurde, in welcher die Bleiverbindung sehr löslich ist.

Behandelt man den Niederschlag B so wie A, so erhält man ganz ähnliche Resultate.

Die vom Schwefelblei ablaufende Flüssigkeit war etwas trübe, und setzte beim Stehen einen geringen graubraunen flockigen Absatz ab.

Mit Schwefelsäure gekocht fiel Filixroth heraus, welches nach dem Waschen und Trocknen in Alkohol ganz löslich war. Aus dieser Lösung durch Wasser gefällt gab es bei 130° getrocknet und analysirt dieselben Zahlen, welche für die Gehalte der Bestandtheile des vorigen gefunden worden waren.

0,2845 Grm. Substanz gaben 0,6284 Kohlensäure und 0,097 Wasser. In 100 Theilen : C 60,3, H 3,8.

Das Filixroth aus A sowohl wie das aus B gab, der Oxydation mit schmelzendem Kalihydrat unterworfen, Protocatechusäure und Phloroglucin. Trennung und Reinigung der beiden Körper wurde in der oft beschriebenen Weise ausgeführt.

Das vollkommene Zutreffen aller characteristischen Reactionen überhob der analytischen Bestimmungen.

Das empirische Verhältnifs der Bestandtheile des Filixroths wäre ausdrückbar durch die Formel $C_{26}H_{18}O_{12}$.

	$C_{26}H_{18}O_{12}$	gefunden	
C	59,9	60,3	60,3
H	3,4	3,8	3,8.

Als „Gerbsäure aus Aspidium filix mas" hat Luck (chem. Centralblatt 1851, S. 657 u. 676) zwei Substanzen beschrieben, die er *Tannaspidsäure* und *Pteritannsäure* nannte.

Nach der von ihm befolgten Darstellungsmethode ist es sehr wahrscheinlich, dafs die Tannaspidsäure vornehmlich aus Filixroth besteht.

„Wird grob gepulverte Farrenkrautwurzel mit Weingeist von 75 bis 80 pC. ausgekocht, so giebt das Decoct auf Zusatz von Wasser, etwas Salzsäure und von Glaubersalzpulver einen Niederschlag, der Tannaspidsäure und Pteritannsäure enthält. Dieser wird gesammelt, mit Glaubersalzlösung gewaschen, gepreſst, wieder mit Wasser angerieben und mit salzsäurehaltigem Wasser bei 60 bis 80° eine halbe Stunde digerirt, wodurch Ammoniak und andere Basen entfernt werden. Der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit

weingeistfreiem Aether erschöpft, giebt an diesen Pteritannsäure ab. Man filtrirt, erwärmt den Rückstand mit starkem Weingeist, versetzt mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung, dann mit Hydrothion (wodurch die Flüssigkeit filtrirbar wird), filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserstoffstrome, zuletzt im Vacuum über Vitriolöl. Die so erhaltene Tannaspidsäure ist rein, wenn sie sich durchaus nicht in Wasser und Aether, völlig in Weingeist löst."

„Eigenschaften: Schwarzbraune, amorphe glänzende Masse, zum spaniolfarbigen Pulver zerreiblich; geruchlos, schmeckt schwach zusammenziehend, reagirt schwach sauer. Im Vacuo getrocknete Substanz gab C 60,3, H 5,7 (Gmelin's Handbuch VII, 916)."

Die Pteritannsäure ist beschrieben als schwarzbraune, amorphe, glänzende, zum rehfarbigen electrischen Pulver zerreibliche Masse, C 64,4, H 6,9 enthaltend.

Die Bereitungsweise dieser Substanz schliefst eine Beimengung der gleichfalls von Luck aufgefundenen Filixsäure*) nicht nur nicht aus, sondern macht sie sogar wahrscheinlich.

Ich bin darum von einer Wiederholung dieser Versuche abgestanden.

VII. Filixsäure;

von *A. Grabowski.*

E. Luck hat unter diesem Namen eine Substanz beschrieben, die durch Verdunsten des ätherischen Auszugs der Wurzel von Aspidium filix mas gewonnen wird**).

Herr Malin stellte, nachdem er die Wurzel zum Behufe der Gewinnung der darin enthaltenen Gerbsäure mit Wasser erschöpft hatte, nach Luck's Vorschrift eine kleine Quantität Filixsäure dar, die jedoch nur zu einigen Vorversuchen ausreichte. Ich übernahm die Fortsetzung dieser Versuche, nachdem Herr Malin an deren Ausführung verhindert wurde, und habe mich dazu eines Materials bedient, welches von

*) Siehe die folgende Untersuchung.

**) Diese Annalen LIV, 119; Jahrb. pr. Pharm. XXII, 149; Gmelin's Handbuch, fortg. v. K. Kraut VII, 1063.

Herrn H. Trommsdorff in Erfurt bezogen war. Er hatte die Gefälligkeit, seine Methode der Darstellung mitzutheilen :

„Aus dem officinellen Extract. filicis scheidet sich nach „längerem Stehen ein aus feinen Krystallen bestehender „Bodensatz ab, welcher zunächst mit kleinen Mengen Aether, „dann mit Aetherweingeist gewaschen wird, bis sich dieselben nicht merklich mehr färben.

„Den Rückstand löse ich mit Hülfe von etwas kohlensaurem Kali in schwachem Weingeist auf, entfärbe die „Lösung nöthigenfalls mit etwas Thierkohle, und präcipitire „die stark verdünnte Lösung mit verdünnter Essigsäure, wodurch sich die Filixsäure als voluminöser, fast weifser Niederschlag ausscheidet, der auf einem leinenen Tuch gesammelt, „gewaschen, gepreſst und getrocknet wird."

Zur Analyse wurde ein Theil des Trommsdorff'schen Präparat's nochmals aus Aether umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Die erhaltenen Zahlen zeigten eine ziemliche Uebereinstimmung mit denen von Luck.

0,2467 Grm. Substanz gaben 0,5785 Kohlensäure und 0,1599 Wasser.

in 100 Theilen :		Luck fand :
C	64,0	63,57 bis 64,78
H	6,3	6,47 „ 6,80 *).

Die Beschreibung, welche Luck ven dem Verhalten der Filixsäure gegen Reagentien giebt, ist genau.

Besser aber als die Verbindungen des Körpers mit Metallen eignen sich zur Feststellung seiner Formel die Zersetzungsproducte, die er liefert, wenn man ihn mit Aetzkali erhitzt.

Trägt man 1 Theil Filixsäure in eine Lösung von 4 Theilen Aetzkali in wenig Wasser ein, und erhitzt in einer

*) Vgl. Gmelin a. a. O.

Silberschale bis zum beginnenden Schmelzen, so wird die Masse rothbraun, und eine herausgenommene, in Wasser gelöste, mit Salzsäure abgesättigte Probe giebt nur mehr eine ganz geringe flockige Ausscheidung.

Löst man dann das Ganze in Wasser und übersättigt es mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt man sofort einen starken Geruch nach *Buttersäure* wahr.

Von der filtrirten sauren Flüssigkeit wurde nun etwa ein Drittel abdestillirt.

Das Destillat war stark sauer, wurde mit Ammoniak gesättigt und durch Eindampfen concentrirt. Auf einen Zusatz von salpetersaurem Silber fiel dann sofort eine grofse Menge eines farblosen krystallinischen Niederschlages heraus, der abgespült, geprefst und getrocknet bei der Analyse die Zahlen des *buttersauren Silbers* gab.

0,2856 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,2509 Kohlensäure und 0,0925 Wasser.

0,2728 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1518 Silber.

	$C_4H_7AgO_2$	gefunden
C	24,6	24,0
H	3,6	3,6
Ag	55,4	55,6

Die Flüssigkeit, von der die Buttersäure abdestillirt war, wurde mit Aether einigemal ausgezogen; der ätherische Auszug hinterliefs einen krystallisirbaren Rückstand. Die wässerige Lösung desselben war dunkelgelb, etwas trübe, und liefs auf Zusatz von essigsaurem Blei eine kleine Menge einer harzigen Verunreinigung fallen.

Davon wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit, und zum Krystallisiren gebracht.

Das zweite Zersetzungsproduct erschien sehr bald in den leicht erkennbaren Formen und mit den im hiesigen Laboratorium so oft beobachteten Eigenschaften des *Phloroglucins.*

Jeden Zweifel über die Identität behob die Analyse.

0,2391 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0533 Wasser.

0,1858 „ trockener „ gaben 0,3883 Kohlensäure und 0,0836 Wasser.

	$C_6H_6O_3$	gefunden :
C	57,1	57,0
H	4,8	5,0

	berechnet	gefunden
$C_6H_6O_3$	—	—
H_2O	22,2	22,3

Nach dem angegebenen Verfahren, die Filixsäure mit Kalihydrat stark, bis zum Schmelzen, zu erhitzen, wurde, aufser einer kleinen Menge harziger Nebenproducte, kein weiteres wesentliches Zersetzungsproduct erhalten.

Die Flüssigkeit, aus der das Phloroglucin mit Aether ausgezogen war, wurde noch eingedampft, und der Salzrückstand mit Alkohol behandelt.

Der Auszug hinterliefs aber beim Verdampfen nur eine unbedeutende Quantität eines braunen, schmierigen Rückstands.

Dampft man die Lösung der Filixsäure in der starken Kalilauge aber nur so weit ab, dafs sie breiig wird, löst dann, sättigt mit Schwefelsäure ab und behandelt wie früher mit Aether, so findet man in dem ätherischen Auszug neben Phloroglucin, dessen Menge in diesem Falle kleiner ist, eine andere krystallisirte Substanz, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit schon von Phloroglucin wesentlich unterscheidet, und dadurch leicht von diesem, welches in der Flüssigkeit bleibt, während die erstere schnell aufschiefst, getrennt werden kann.

Die Menge dieses Körpers reichte nur zu einer Analyse hin, allein diese schon gestattet einen Schlufs auf seine Zusammensetzung.

0,263 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0,589 Kohlensäure und 0,1507 Wasser; daraus läfst sich berechnen :

	$C_{10}H_{12}O_4$	gefunden
C	61,2	61,1
H	6,1	6,4

Offenbar ist dieser Körper ein intermediäres Zersetzungsproduct, und würde bei höherem Erhitzen mit Kalihydrat wieder in Phoroglucin und Buttersäure zerfallen sein.

$$C_{10}H_{12}O_4 + H_2O = C_4H_8O_2 + C_6H_6O_3.$$

Es ist also *Monobutyrylphloroglucin* $= C_6H_5(C_4H_7O)O_3$ während die Filixsäure selbst als *Dibutyrylphloroglucin* aufgefafst werden könnte, deren Spaltung die Gleichung ausdrückt :

$$\underbrace{C_{14}H_{18}O_5}_{\text{Filixsäure}} + \underbrace{2\,H_2O}_{} = \underbrace{2\,C_4H_8O_2}_{\text{Buttersäure}} + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin.}}$$

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_{18}O_5$ nicht sehr genau, allein es scheint, dafs diese Abweichung in der Schwierigkeit ihren Grund hat, die Präparate absolut frei von Spuren verunreinigender Nebenbestandtheile herzustellen.

$C_{14}H_{18}O_5$ Filixsäure		Luck :			Grabowski :
C	63,2	63,6	65,0	64,8	63,9
H	6,7	6,5	6,8	6,3	6,3.

$C_{14}H_{17}PbO_5$	Filixsaures Blei	gefunden :
C	45,5	43,1
H	4,6	4,5
PbO	30,3	30,7*).

$C_{14}H_{17}ClO_5$ Monochlorfilixsäure		gefunden :	$C_{14}H_{15}Cl_3O_5$ Trichlorfilixsäure		gefunden :
C	55,9	54,7	C	45,5	43,8
H	5,6	5,3	H	4,0	3,6
Cl	11,8	12,2	Cl	28,8	29,8

*) Mittelzahlen der Analysen von Luck nach Gmelin's Handbuch. Die Originalabhandlung in dem Jahrbuch d. Pharm., wo die einzelnen Analysen niedergelegt sind, war mir nicht zugänglich.

Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag, der nach Luck's Angabe bei 100° dunkel wird und Sauerstoff aufnimmt. Die geringe Uebereinstimmung der Analysen mit der Rechnung ist daher leicht erklärlich.

Die Chlorfilixsäuren sind harzartige amorphe Substanzen.

Bezüglich der innern Constitution der Filixsäure sind, scheint es, nur zwei Fälle möglich :

I. Das Butyryl substituirt den Wasserstoff des Radicals ;

II. es ersetzt den des Typus.

Ist das Radical des Phloroglucins $\overset{'''}{C_6}H_3$, so hat man

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Phloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6(HR_2)\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Derivat nach I.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\HR_2\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Derivat nach II.,}}$$

worin $R = C_4H_7O$.

Hlasiwetz und Pfaundler haben ein Acetyl- und ein Benzoylphloroglucin beschrieben*), Verbindungen, die nach der ersteren Formel zusammengesetzt sind.

Wäre die Filixsäure von derselben Art, so müfste sie auf demselben Wege leicht synthetisch darstellbar sein. Es wurde der Versuch gemacht, Butyrylchlorid auf Phloroglucin einwirken zu lassen, allein das Product war von anderen Eigenschaften.

Das Phloroglucin wurde beim Erwärmen mit dem Chlorid unter Entwickelung von Salzsäure allmälig gelöst, und es hinterblieb, nachdem auf dem Wasserbade die letzten Reste derselben und der Ueberschufs des Chlorids verjagt war, eine ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz, etwas nach Buttersäure riechend, die erst nach wochenlangem Stehen Ansätze einer Krystallisation zeigte, bis endlich der gröfste Theil nadelförmig krystallisirt war.

*) Diese Annalen CXIX, 199.

Diese äufsere Beschaffenheit, sowie die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien unterscheidet sie wesentlich von der Filixsäure.

Die Filixsäure scheint darum nach der Formel II. constituirt zu sein und den zusammengesetzten Aethern zu entsprechen.

VIII. Gerbsäure der Granatwurzelrinde;

von *O. Rembold.*

Mit einem wässerigen Decoct der Granatwurzelrinde wurde das Verfahren befolgt, welches man zur Darstellung der Gerbsäure anzuwenden pflegt : es wurde partiell mit Bleizuckerlösung gefällt, und zwei Partien des Niederschlages, a und b, gesammelt.

Die erste (a) ist von schmutzig bräunlichgelber Farbe, die zweite (b) ist heller und reiner gelb *).

Beide Niederschläge wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die aus a erhaltene Flüssigkeit sei mit A, die aus b mit B bezeichnet.

In A ist aufser einer, der Rinde eigenthümlichen Gerbsäure noch eine gewisse Menge Tannin enthalten.

Beide Bestandtheile erleiden eine Umsetzung, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure kocht; wird A so behandelt, so scheidet sich ein lehmgelber Absatz ab.

Filtrirt man und schüttelt das Filtrat mit Aether aus, so hinterläfst dieser nach dem Verdunsten zweierlei krystal-

*) Die von b abgelaufene Flüssigkeit giebt mit basisch-essigsaurem Blei noch eine nicht unbedeutende Quantität des gelben Niederschlages. Die auch von diesem abfiltrirte und entbleite Flüssigkeit läfst, angemessen eingeengt, eine ziemliche Menge *Mannit* auskrystallisiren.

lisirte Substanzen, deren eine im lauen Wasser löslich ist, während die andere zurückbleibt.

Vor der Behandlung von A mit der Schwefelsäure nimmt der Aether nichts Nennenswerthes auf.

Der lösliche Theil umkrystallisirt und mit etwas Kohle entfärbt ist, wie alle Reactionen und die Analyse beweisen, *Gallussäure.*

0,316 Grm. Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0315 Wasser.

0,2845 Grm. trockener Substanz gaben 0,5143 Kohlensäure und 0,0947 Wasser.

	$C_7H_6O_5$	gefunden
C	49,4	49,3
H	3,5	3,7

	berechnet	gefunden
$C_7H_6O_5$	—	—
H_2O	9,6	10,0

Die Gallussäure ist schon von Latour de Trie in der Granatrinde aufgefunden worden.

Die vorher erwähnte, von ihr durch Wasser abgetrennte zweite krystallisirte Substanz ist das Zersetzungsproduct der *Granatgerbsäure,* die reiner aus B gewonnen wird.

Durch einen vorläufigen Versuch überzeugte man sich, dafs B beim Kochen mit Schwefelsäure keine Gallussäure, sondern blofs dieses zweite Zersetzungsproduct lieferte.

B wurde nun nochmals mit Bleizuckerlösung partiell gefällt, die erste Partie des Niederschlages entfernt und der Rest desselben gesammelt, gut gewaschen, wieder zersetzt, und die erhaltene Flüssigkeit in ganz gelinder Wärme verdunstet.

Die Granatgerbsäure hinterblieb dann als bräunlichgelbe, amorphe, zu grünlichgelbem Pulver zerreibliche Masse von adstringirendem Geschmack. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung, fällt Leimlösung und Brechweinstein, und färbt sich durch

Eisenchlorid tintenartig unter Bildung eines schwarzen Niederschlags.

Für die Analyse wurde sie bis zum Gleichbleiben des Gewichts bei 125° getrocknet. Eine kleine Menge Asche, die sie enthielt, wurde in Abzug gebracht.

0,2289 Grm. Substanz gaben 0,4347 Kohlensäure und 0,0679 Wasser.

0,2533 Grm. Substanz gaben 0,480 Kohlensäure und 0,0752 Wasser.

	In 100 Theilen	
C	51,8	51,7
H	3,3	3,3

Neben der krystallinischen Substanz, die zum Theil sich als fahlgelber pulveriger Absatz ausscheidet, zum andern Theil aus der Flüssigkeit mit Aether ausgezogen werden kann, geht aus der Behandlung der Granatgerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure *Zucker* hervor.

Fällt man die mit Aether ausgezogene Flüssigkeit nach dem Verjagen der letzten Aetherreste mit Bleiessig, so entsteht aufser dem schwefelsauren Blei noch viel von einem gelben Niederschlag, der den letzten Antheil des Spaltungsproducts und vielleicht etwas unveränderte Granatgerbsäure enthält.

Entfernt man aus der von diesem Niederschlage ablaufenden Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft das völlig farblose Filtrat ein, so hinterbleibt der Zucker als gelblicher Syrup von Caramelgeruch und süfslichem Geschmack.

Er gab bei 60° getrocknet :

0,2882 Grm. Substanz gaben 0,4248 Kohlensäure und 0,2018 Wasser.

	$C_6H_{12}O_6$	gefunden
C	40,1	40,2
H	6,7	7,0

Das krystallisirte Zersetzungsproduct der Granatgerbsäure ist eine bereits mehrfach beschriebene Säure, die *Ellagsäure.*

Aeufsere Beschaffenheit, Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen stimmten so vollkommen mit den vorhandenen Angaben über diese Säure überein, dafs die Identität mit ihr als festgestellt betrachtet werden darf.

Sie wurde gereinigt durch Behandlung des Rohproducts mit verdünntem warmem Ammoniak.

Hierbei verwandelt sie sich in unlösliches Ammoniumsalz, welches, auf einem Filter so lange mit Wasser gewaschen bis das Abtropfende fast ungefärbt ist, von rein citrongelber Farbe erscheint, und mit Salzsäure zersetzt strohgelb gefärbte Ellagsäure liefert.

Anhaltendes Kochen mit grofsen Alkoholmengen löst sie auf, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde sie in deutlichen Krystallen erhalten.

0,2655 Grm. Substanz gaben (bei 128° getrocknet) 0,5382 Kohlensäure und 0,0551 Wasser.

0,281 Grm. Substanz gaben (ebenso getrocknet) 0,5676 Kohlensäure und 0,0581 Wasser.

0,2996 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 128° 0,0341 Wasser.

0,3171 „ „ „ „ „ „ 0,0361 „

---

*) Da die Ellagsäure als in Aether unlöslich beschrieben ist, so kann es auffallen, dafs man durch Ausschütteln der sie enthaltenden Flüssigkeit mit Aether einen Theil gewinnen kann.

Der Fall ist indessen derselbe wie bei der, sonst in Aether auch unlöslichen Bernsteinsäure z. B., die man einer wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether ganz entziehen kann.

(Vgl. auch Claus, diese Annalen CXLI, 51.)

Der Theil der Ellagsäure, den der Aether nicht aufnimmt, wird aus der Flüssigkeit durch Ammoniak als gelber Niederschlag des Ammoniumsalzes gefällt. Zersetzt man dasselbe mit Salzsäure, so scheidet sich die Säure mit einer harzigen Verunreinigung aus. Durch Behandlung mit Alkohol kann diese entfernt werden.

	$C_{14}H_6O_8$	gefunden	
C	55,6	55,3	55,1
H	2,0	2,3	2,3

	berechnet	gefunden	
$C_{14}H_6O_8$	—	—	—
$2H_2O$	10,7	11,4	11,4

Eine quantitative Abscheidung der Ellagsäure aus der Granatgerbsäure, wie sie zur Feststellung einer Formel der letzteren wünschenswerth gewesen wäre, gelingt nicht, da die Zersetzung durch die verdünnte Schwefelsäure nur eine sehr allmälige, kaum immer ganz vollständige ist, und ein Theil der Ellagsäure in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt*).

Die Formel der Granatgerbsäure entbehrt daher der Controle.

$C_{20}H_{16}O_{13}$ ist nur der einfachste, mit den Analysen vereinbare Ausdruck ihrer Zusammensetzung.

	$C_{20}H_{16}O_{13}$	gefunden	
C	51,7	51,8	51,7
H	3,4	3,3	3,3.

Dieser Formel entspricht auch so ziemlich die gelbe *Bleiverbindung*, die beim Fällen einer Lösung der Gerbsäure mit essigsaurem Blei entsteht.

Sie wurde mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und bei 140° getrocknet zur Analyse verwendet. Sie wird beim Trocknen grünlich.

0,3291 Grm. Substanz gaben 0,435 Kohlensäure und 0,0544 Wasser.
0,2871 „ „ „ 0,0934 Bleioxyd.

	$C_{20}H_{14}PbO_{13}$	gefunden
C	35,9	36,1
H	2,1	1,8
Pb	30,8	30,2

*) Beim langen Stehen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit noch eine Quantität flockig krystallinischer Säure aus, die manchmal gröfser als die durch Aether ausziehbare ist.

Für die Spaltung der Granatgerbsäure ergäbe sich das Schema :

$$\underbrace{C_{20}H_{16}O_{13}}_{\text{Granatgerbsäure}} + H_2O = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Ellagsäure}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker.}}$$

Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze;

von *H. Hlasiwetz.*

Strecker sprach, nachdem er aus der Galläpfelgerbsäure durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Gallussäure und Zucker erhalten hatte, zuerst die Vermuthung aus, dafs auch andere Gerbsäuren einer solchen Spaltung nach Art der Glucoside fähig sein dürften, und theilte damals schon mit, dafs ihm auch die Catechusäure Glucose geliefert habe *).

Später fand Stenhouse, dafs die Sumachgerbsäure identisch ist mit Eisengerbsäure, und Zucker liefert.

Auch aus den Gerbstoffen der Weidenrinde, der Valonia (Quercus aegilops), der Mirobolanen (Terminala Chebula), der Granatäpfelrinde und der Rinde von Quercus pedunculata erhielt er Zucker. Der Gerbstoff des Thee's dagegen gab ihm weder Zucker noch Gallussäure **).

Durch meine früheren und die vorstehenden Untersuchungen sind nun gleichfalls einige Beweise für die, den Glucosiden verwandte Natur der Gerbsäuren beigebracht.

Die neben dem Zucker auftretenden Producte sind entweder Säuren, oder indifferente amorphe braune Substanzen,

*) Diese Annalen XC, 375. Neubauer war diese Zersetzung der Catechugerbsäure nicht gelungen; diese Annalen XCVI, 360.

**) Jahresbericht der Chemie f. 1861, 383. Diese letztere Angabe ist durch das, was ich zuletzt über die Bestandtheile des Thee's mitgetheilt habe, widerlegt.

und von den letzteren geben einige bei der Oxydation mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, andere neben der Protocatechusäure auch Phloroglucin.

Es fällt nun sofort auf, dafs durch dieses Verhalten diese Gerbsäuren in eine Beziehung zu einigen anderen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindungen treten, deren Constitution schon genauer gekannt ist.

Die Tabelle drückt dieses Verhältnifs ganz allgemein aus:

	Zerfällt in	Giebt mit Kalihydrat oxydirt
Galläpfelgerbsäure	Zucker und Gallussäure	Pyrogallussäure und Kohlensäure.
Granatgerbsäure	„ „ Ellagsäure	Gallussäure **) ?
Kaffeegerbsäure	„ „ Kaffeesäure	Protocatechusäure und Essigsäure.
Chinagerbsäure	„ „ Chinaroth	„ „ „
Chinovagerbsäure	„ „ Chinovaroth	„ „ „
Filixgerbsäure	„ „ Filixroth	„ „ Phloroglucin.
Ratanhiagerbsäure	„ „ Ratanhiaroth	„ „ „
Quercitrin	„ „ Quercetin	„ „ „
Rutin	„ „ Quercetin	„ „ „
	Maclurin	„ „ „
	Luteolin	„ „ „
	Scoparin	„ „ „
	Catechin	„ „ „
	Kastanienroth*)	„ „ „

*) Rochleder, Sitzungsberichte der Wiener Academie 1866; LIV. Im Auszug Zeitschr. für Chemie 1867, 83.

**) Nach vorläufigen Versuchen von Herrn Rembold.

Geht man auf die Constitution der Gerbsäuren näher ein, so wirft sich vor Allem die Frage auf, ob sie auch wirklich Glucoside sind, weil sie Zucker bei der Zersetzung liefern wie diese.

Die Thatsache dieser Zuckerbildung allein nun scheint nicht ausreichend, um die Frage bestimmt zu bejahen.

Nichts beweist, dafs der Zucker in ihnen schon präformirt oder so vorbereitet war, wie in den ächten Glucosiden.

Diese letzteren sind fast sämmtlich krystallisirt, wie der aus ihnen abscheidbare Zucker; die Gerbsäuren sind alle amorph.

Diese äufseren Eigenschaften sind nicht ganz gleichgültig, weil sie doch mit bedingt sind durch die Eigenschaften der Bestandtheile.

Der aus den Gerbsäuren abscheidbare Zucker schien zwar in den meisten Fällen wesentlich Traubenzucker zu sein, allein seiner vollkommenen Reinheit konnte man nicht immer vergewissert sein. Die Gerbsäuren spalten sich nicht alle so schnell wie die ächten Glucoside. Es gehört bei einigen andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien dazu, und diese Behandlungsweisen können auf den Bestand des Zuckers unmöglich ohne alle Wirkung sein. Es wird sich ein Theil desselben in jene, als Glucinsäure, Apoglucinsäure u. s. w. beschriebenen Verbindungen verwandeln, deren Diagnose und Trennung bis jetzt noch so schwer ist.

Auf eine nähere Characterisirung dieser zuckerartigen Substanzen ist darum nicht näher eingegangen. Wer sich mit diesem Gegenstande näher befafst hat, kennt die Schwierigkeiten, die es hat, mit kleinen Mengen solcher amorpher, zersetzlicher, kaum ohne Veränderung zu trocknender Substanzen exacte Resultate zu erhalten.

Es wurde auch nicht versucht, für alle diese Gerbsäuren neue Formeln vorzuschlagen, die in mehr als einer Rücksicht unsicher sein müfsten.

Vielleicht läfst es sich in der Folge genauer beweisen, dafs parallel den eigentlichen Glucosiden, die Zuckerderivate sind, es Verbindungen giebt, die von Dextrin und den Gummiarten abstammen.

Voraussichtlich würden diese amorph sein, müfsten aber bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien gleichfalls Zucker geben.

Ich vermuthe, dafs die Gerbsäuren solche Verbindungen sind.

Auf analytischem Wege würde freilich der Beweis für diese Vermuthung nicht beizubringen sein, da bei der veränderlichen Natur dieser Kohlehydrate auf die Trennung auch gleich die Umwandlung folgen würde; allein vielleicht findet man noch eine synthetische Methode, Zucker- und Dextrinverbindungen mit organischen Säuren u. s. w. herzustellen, so wie man künstlich Fette erzeugen kann.

Auch könnten manche dieser Verbindungen Derivate des Mannits sein, der sich so häufig neben Traubenzucker findet, und es liefsen sich dann etwa folgende nähere Gruppen unterscheiden:

I. Glucoside. Geben bei der Spaltung Glucose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren (auch Fermente).

a. Die Glucose und das zweite Spaltungsproduct treten zu je einem Molecul aus.

   Arbutin, Helicin, Ruberythrin, Salicin. . . . .

b. Es wird mehr als ein Molecul Glucose abgespalten.

   Daphnin, Aesculin, Jalappin, Scammonin, Helleborin Turpetin. . . . .

c. Es wird ein Molecul Glucose, daneben zwei Molecule, anderer Verbindungen abgespalten.

Populin, Benzohelicin, Gratiolin (?), Bryonin (?), Ononin (?) *) . . .

II. Phloroglucide. Die durch Spaltung entstehende Zuckerart ist Phloroglucin. Die Spaltung bewirken ätzende Alkalien und concentrirte Mineralsäuren.

Phloretin, Quercetin, Maclurin, Luteolin, Catechin, Filixsäure . . . .

III. Phloroglucoside. Geben zwei verschiedene Zuckerarten: Glucose und Phloroglucin. Die Glucose ist durch verdünnte Mineralsäure abtrennbar, das dann resultirende Phloroglucid zersetzt sich durch Alkalien.

Phloridzin, Quercitrin, Robinin, Rutin. . . . .

IV. Gummide. Liefern als Umwandlungsproducte Glucose.

Gerbsäure (?), Carminsäure (?). . . . .

V. Mannide. Die durch Spaltung erhaltene Zuckerart ist ein Derivat des Mannits.

Chinovin, Kaffeegerbsäure (?) . . . .

VI. Stickstoffhaltige Glucoside.

Amygdalin, Solanin, Indican, Chitin.

Eine für die Synthese der Glucoside u. s. w. nöthige Vorarbeit ist die Ueberführung des Traubenzuckers in Rohrzucker. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, diese beiden Verbindungen sich verhalten wie Äethylenalkohol zu Diäthylenalkohol, so wird, wenn man erst zwei Molecule Traubenzucker zu einem Molecul Rohrzucker verbinden kann, es wohl auch möglich sein, den Zucker in die Form von Glucosiden zu bringen.

Mit der Kenntnifs eines Verfahrens, Verbindungen verschiedener Art zu combinirten, den Polyalkoholen entsprechenden Verbindungen zu verdichten, löst sich dann auch wahrscheinlich die Frage nach der

---

*) Das Ononin zerfällt mit schwachen Alkalien in Onospin und Ameisensäure, das Onospin mit Säuren in Ononetin und Zucker.

Das Ononetin ist, wie ich durch spätere Versuche weifs, noch einer Zersetzung in eine krystallisirbare Säure und eine aromatische Verbindung fähig.

Ich werde die Untersuchung wieder aufnehmen, und die bis dahin vorläufigen Formeln festzustellen suchen.

Natur des Galläpfelgerbstoffs, oder Tannins, den. Strecker als ein Glucosid betrachtet, während Rochleder*) behauptet, dafs der Zucker, den das Tannin bei der Behandlung mit Säuren liefert, von einem Nebenbestandtheil herrührt, der durch weitere Reinigung jedoch so weit herabgedrückt werden kann, dafs die Menge des erhaltenen Zuckers nur 4 Procent vom Gewicht des zur Zersetzung verwandten Tannins beträgt.

Seine Resultate bestätigen die Versuche von W. Knop, der bis auf 4 bis 6 Procente Verlust, der aus Ellagsäure und einem Kohlehydrat bestand, alles Tannin in Gallussäure überführte. Auch Stenhouse theilte mit, dafs bei Anwendung hinlänglich verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure fast die ganze Menge des angewandten Tannins als Gallussäure erhalten wird **).

Nach Rochleder's Versuchen müfste man annehmen, dafs bei der Spaltung des Tannins wenigstens 11 Aeq. Gallussäure auf 1 Aeq. Zucker entstehen, und er fafst darum das Tannin als eine Verbindung auf, die zur Gallussäure in dem Verhältnifs steht, wie Dextrin zu Traubenzucker.

Ist das Tannin kein Glucosid, dann könnte es leicht eine Digallussäure sein, die der Gallussäure so entspricht, wie der Diäthylenalkohol dem gewöhnlichen Glycol, und es hätte dann die Formel, die zuerst Mulder dafür aufgestellt hat:

$$\underbrace{2\,C_7H_6O_5}_{\text{Gallussäure.}} - H_2O = \underbrace{C_{14}H_{10}O_9}_{\text{Tannin.}}$$

Damit stimmen auch die Analysen des Tannins und seiner Salze so weit überein, als es bei solchen schwer zu reinigenden Verbindungen zu erwarten ist. Die Salze zeigen dann einfache Verbindungsverhältnisse, und man bedarf der Annahme nicht, dafs solche, die wie die des Kaliums und Natriums nach ein und demselben Verfahren dargestellt sind, Gemische verschieden basischer Verbindungen seien, die man bei der Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ machen mufs.

Die angedeuteten Beziehungen der Gerbsäuren zu anderen Glucosiden veranlassen mich, an dieser Stelle noch einmal kurz auf die Verhältnisse einiger Verbindungen zurückzukommen, mit deren Untersuchung ich mich früher (zum Theil in Gemeinschaft mit Dr. L. Pfaundler) beschäftigt

*) Sitzungsbericht der Wiener Academie XXX, 159; Chem. Centralblatt 1858, 579.

**) Gmelin's Handbuch VII, 885.

habe: des Phloroglucins, Morins, Maclurins, des Quercitrins und seiner Zersetzungsproducte nämlich. Ich entnehme den Mittheilungen hierüber *) nur so viel, als zur Erklärung gerade nothwendig erscheint. Die hypothetischen Annahmen, die ich mache, widersprechen, wie ich glaube, nicht den jetzt geltenden Theorieen.

Phloroglucin. — Leitet man mit **Wurtz** das Phloroglucin von einem dreiatomigen Radical ab, so ist seine Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. Behandelt man es mit Wasserstoffsäuren (HCl, HJ) in der Hitze **), so entsteht daraus ein wasserärmeres Product, welches zu ihm in dem Verhältnifs steht, wie der Diglycerinalkohol **Lourenço's** zum Glycerin.

$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ Glycerin

$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5$ Diglycerinalkohol

$\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ Phloroglucin

$\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5$ Diphloroglucin.

Das Phloroglucin giebt ein Bromid $\left.\begin{matrix}C_6Br_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, dann Substitutionsproducte mit Säureradicalen (Acetyl, Benzoyl, Butyryl); es findet sich in der Form der Filixsäure als zusammengesetzter Aether, es liefert endlich ein Amid ***), welches dem Glyceramin entspricht.

$\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}$ Glyceramin

$\left.\begin{matrix}H_2\\C_6H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}$ Phloramin.

*) Ueber das Quercitrin vgl. Sitzungsber. d. Wiener Acad. 1864, Juni; im Auszuge Chem. Centralblatt 1864, S. 865.

**) Sitzungsber. d. Wiener Academie LII, 84; Zeitschrift f. Chem. 1865, S. 613.

***) Diese Annalen CXIX, 203.

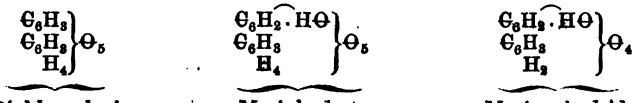
In nächster Beziehung zum Phloroglucin steht das

Morin. — Das Morin geht ohne Bildung eines zweiten Products in Phloroglucin über, wenn man es mit nascirendem Wasserstoff behandelt oder mit Kalihydrat erhitzt.

Es ergab die Formel $C_{12}H_{10}O_6$, der auch einige Verbindungen mit K, Na, Ca, Ba und Pb entsprechen.

Stark erhitzt verliert es Wasser und wird zu $C_{12}H_8O_5$. Das Diphloroglucin, $C_{12}H_{10}O_5$, und das Morinhydrat, $C_{12}H_{10}O_6$, unterscheiden sich also nur um den Betrag von O, welchen das Morin mehr enthält.

Man kann es als ein Hydroxylsubstitutionsproduct des Diphloroglucins betrachten, und es dürfte am Ehesten aus diesem künstlich zu gewinnen sein :



Diphloroglucin Morinhydrat Morinanhydrid.

An das Morin schliefst sich das

Paradatiscetin an. Dieser Körper ist ein Zersetzungsproduct des Quercetins *), und bildet sich bei der Behandlung desselben mit Kalihydrat, wenn man dieses nicht zu lange darauf einwirken läfst.

Es scheidet sich in der Regel sofort nach dem Absättigen der alkalischen Masse beim Auskühlen in gelblichgrauen Flocken aus, und bildet gereinigt gelbliche glänzende Nadeln, die sehr schnell anschiefsen. Es giebt schön krystallisirte Verbindungen mit Ba, Sr und Ca.

Die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ drückt seine empirische Zusammensetzung aus, welche dieselbe ist, wie die des Datiscetins.

Es giebt als einziges Zersetzungsproduct beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin.

---

*) Von Kraut (Gmelin's Handbuch V, 1397) als Alphaquercetin beschrieben. Vgl. auch diese Annalen CXII, 114.

Wenn man seine Formel verdoppelt ($C_{30}H_{20}O_{12}$), so läfst es sich betrachten als ein aus Morin und Phloroglucin entstandenes condensirtes Product, als Dimorinphloroglucin:

$$\underbrace{2\,C_{12}H_8O_5}_{\text{Morin}} + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} - H_2O = \underbrace{C_{30}H_{20}O_{12}}_{\text{Paradatiscetin.}}$$

Seine nähere Formel ergäbe sich dann zu

$$\left.\begin{matrix} 2\,C_6H_2\overset{\frown}{.}HO \\ 3\,C_6H_3 \\ H_5 \end{matrix}\right\}O_{10}.$$

Nach dieser Auffassung erklärt sich auch, dafs die Ausbeute an diesem Körper eine sehr wechselnde ist. Die erhaltene Menge steht im Verhältnifs zur Dauer der Behandlung des Quercetins mit Kali. Er kann, unterhält man die Einwirkung sehr lange, ganz zersetzt werden, und statt seiner tritt dann nur Phloroglucin auf.

Das *Quercetin* wurde von Pfaundler und mir als eine Morinverbindung betrachtet. Wir hatten durch die Einwirkung des Kali's auf dasselbe neben dem Paradatiscetin noch zwei Producte abgespalten. Das eine $C_{15}H_{10}O_7$ nannten wir *Quercetinsäure*, das andere $C_8H_6O_5$ *Quercimerinsäure*. Beide sind Zwischenglieder einer Zersetzung, die mit der Bildung von *Protocatechusäure* endet.

Phloroglucin und Protocatechusäure sind die einzigen Zersetzungsproducte, wenn man das Quercetin mit Kali bis zur starken Wasserstoffentwickelung erhitzt.

Leitet man den Procefs vorsichtig, so treten die beiden intermediären Producte auf, deren Gewinnung und Trennung a. a. O. beschrieben ist.

Wir formulirten dieses Verhältnifs in folgender Weise:

I. $\underbrace{C_{15}H_{10}O_7}_{\text{Quercetinsäure}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_6}_{\text{Morin}} = \underbrace{C_{27}H_{18}O_{12}}_{\text{Quercetin.}} + H_2O$

II. $\underbrace{C_{15}H_{10}O_7}_{\text{Quercetinsäure}} + H_2O + O = \underbrace{C_8H_6O_5}_{\text{Quercimerinsäure}} + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure.}}$

$$\text{III.}\quad \underbrace{C_8H_6O_5}_{\text{Quercimerinsäure}} + O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure.}} + CO_2$$

Für eine Erklärung der Constitution dieser Verbindungen will ich zwei Voraussetzungen machen.

Nach den letzten Mittheilungen von Dr. Barth ist die Protocatechusäure dreibasisch und leitet sich von dem Radical $C_7\overset{'''}{H}_3O$ ab.

Diesem Radical würde ein dreiatomiges Alkoholradical entsprechen. Es wäre $C_7\overset{'''}{H}_5$, und $C_7\overset{'''}{H}_3O$ würde sich davon ableiten lassen, wie das Radical der Glycerinsäure von dem des Glycerins.

Es sei ferner angenommen, die Quercimerinsäure enthalte das combinirte Radical $C_7\overset{'''}{H}_3O\overset{\frown}{.}C\overset{''}{O}^{(III)}$, so wäre ihre Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_3O\overset{\frown}{.}CO \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_3 = \text{Carboxyprotocatechusäure}$$

und ihre Umwandlung in Protocatechusäure auszudrücken durch :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_3O\overset{\frown}{.}CO \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_3 + O}_{\text{Quercimerinsäure *)}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_3O \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Protocatechusäure.}} + CO_2$$

Die *Quercetinsäure* erhielte die Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_3O\overset{\frown}{.}CO \\ C_7H_5 \\ H.HO \end{matrix}\right\}O_4 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_7H_3O \\ C_7H_5 \\ CO \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_5.$$

---

*) Von der Gallussäure unterscheidet sich die Quercimerinsäure durch einen höheren Kohlenstoffgehalt :

$$\underbrace{C_7H_6O_5}_{\text{Gallussäure}} \qquad \underbrace{C_8H_6O_5}_{\text{Quercimerinsäure}}$$

in rationellen Formeln :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_2.CO \\ H_4 \end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Gallussäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_3O.CO \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Quercimerinsäure.}}$$

Sie geht bei längerer Einwirkung des Kali's gänzlich in Protocatechusäure über :

$$\left.\begin{matrix}C_7H_3O\\C_7H_5\\CO\\H_2\end{matrix}\right\}O_5 + H_2O + O_2 = \left.\begin{matrix}C_7H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}C_7H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}O_3 + CO_2.$$

Mit dieser Annahme sind nun die Zersetzungen, die das Quercetin durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff erleidet, auch leichter verständlich.

Man erhält durch diese Reaction neben Phloroglucin zwei Producte, die durch Aether ausgezogen und vom Phloroglucin durch Bleizucker getrennt werden können.

Sie befinden sich in dem entstehenden Niederschlage und wurden aus diesem durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das eine ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt leicht; das zweite bleibt in den Laugen und krystallisirt erst nach längerer Zeit.

Für die erste Verbindung A wurde die Formel $C_{13}H_{12}O_5$ als die wahrscheinlichste bezeichnet.

Für die zweite B ergab sich $C_7H_8O_3$.

Die erste giebt mit Kali geschmolzen wieder Protocatechusäure und Phloroglucin :

$$\underbrace{C_{13}H_{12}O_5}_{A} + O_2 = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin.}}$$

Sie giebt ferner bei weiterer Behandlung mit alkalischen Laugen in der Hitze die Verbindung B ($C_7H_8O_3$) neben neuen Mengen Phloroglucin :

$$\underbrace{C_{13}H_{12}O_5}_{A} + H_2O = \underbrace{C_7H_8O_3}_{B} + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin.}}$$

(Die Zersetzung ist von uns beim Kochen der Lösung mit Natriumamalgam beobachtet. Offenbar wirkt jedoch hierbei blofs das Alkali, und der Wasserstoff verhindert nur, dafs sich das in alkalischer Lösung für den Sauerstoff sehr empfindliche Product $C_7H_8O_3$ oxydirt.)

Es ist in unserer Abhandlung bemerkt, dafs $C_7H_8O_3$ zur Protocatechusäure in dem Verhältnifs eines Alkohols zu seiner Säure stehen könnte. In der That oxydirt sich die Verbindung mit Kali leicht zu Protocatechusäure. Man hätte dann:

Verbindung B — Protocatechusäure,

und was den Körper A = $C_{13}H_{12}O_5$ betrifft, so gestaltet sich unter dieser Voraussetzung seine Formel zu der eines Abkömmlings des Diphloroglucins, worin C_6H_3 durch C_7H_5 ersetzt ist:

Diphloroglucin — Verbindung A.

Man bemerkt, dafs die Verbindung $C_{13}H_{12}O_5$ bei der Oxydation mit Kali dieselben Producte liefert, wie das Maclurin (Moringerbsäure) und das

Catechin. — Ich habe (diese Annalen CXXXIV, 118) gezeigt, dafs alle die zahlreichen Analysen dieses Körpers der Formel $C_{19}H_{18}O_8$ angepafst werden können. Bringt man diese auf Grund der Oxydation des Catechins zu Phloroglucin und Protocatechusäure unter denselben Gesichtspunkt, wie die der vorigen Verbindung, so ergiebt sich:

Verbindung A — Catechin.

Einige Versuche, die später Herr A. Grabowski angestellt hat, haben gezeigt, dafs man aus Catechin durch blofses Kochen mit Kalilauge Phloroglucin gewinnen kann.

Der zweite hierbei auftretende Bestandtheil ist jedoch so veränderlich und schwierig krystallisirbar, dafs er noch nicht von genügender Reinheit erhalten werden konnte.

Als Bestätigung für meine Ansicht, dafs zwischen den genannten Körpern ein naher Zusammenhang besteht, ist es mir nicht unwichtig, anführen zu können, dafs das Bombay-Catechin auch etwas Quercetin enthält.

Als von einem ätherischen Auszug desselben der Aether verdampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen wurde, setzte die ziemlich concentrirte Flüssigkeit gallertartige durchscheinende Massen an, in welchen sich bei längerem Stehen weifse Krystallpunkte bildeten. Mit einem Pistill verrieben schritt die Krystallisation rasch vor und das Ganze verwandelte sich in einen schwach gefärbten Brei feiner weicher Krystalle.

Beim Wiederauflösen in warmem Wasser hinterblieb nun eine kleine Menge eines citrongelben krystallinischen Pulvers, welches allen mir wohlbekannten Reactionen nach nichts anderes war als Quercetin.

Eine Ueberführung des Quercetins in Catechin scheint mir nicht unmöglich zu sein *).

Maclurin **). — In Uebereinstimmung mit dem Angeführten schreibe ich die nähere Formel dieser Verbindung $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_7H_3O\\H_4\end{matrix}\right\}O_5$.

Diese Formel mit der des Körpers A aus Quercetin verglichen, macht die Entstehung derselben Zersetzungsproducte beider leicht erklärlich:

$$\underbrace{C_{13}H_{10}O_6}_{\text{Maclurin}} + H_2O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin.}}$$

Läfst man auf Maclurin nascirenden Wasserstoff einwirken, so erhält man, je nachdem man hierzu Zink und Schwefelsäure oder Natriumamalgam benutzt, verschiedene Producte. Das Phloroglucin wird in beiden Fällen abgetrennt.

*) Vgl. auch Rochleder: Ueber die Bestandtheile der Stammrinde d. Apfelbaums. Sitzungsber. d. Wiener Acad. LV, 1867, Februar.

**) Diese Annalen CXXVII, 355.

Im ersteren Fall entsteht daneben ein wegen seiner auffälligen Farbenreactionen *Machromin* genannter farbloser krystallisirter Körper $C_{14}H_{10}O_5$; im zweiten eine nicht krystallisirt zu erhaltende Substanz, für welche als mögliche Formel $C_{14}H_{12}O_5$ berechnet wurde *).

Das Phloroglucin scheint bei der Bildung dieser Verbindungen nicht betheiligt zu sein, und demnach wäre der Vorgang:

$$\underbrace{2\left(\begin{matrix}C_6H_3\\C_7H_5O\\H_4\end{matrix}\right\}O_5\Big)}_{\text{Maclurin}} + H_4 = \underbrace{2\left(\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\Big)}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{\begin{matrix}C_7H_3\\C_7H_3\\H_4\end{matrix}\Big\}O_5}_{\text{Machromin.}} + H_2O$$

Die Formel der zweiten Verbindung entbehrt der Controle; allein es ist möglich, dafs der Vorgang bei der Reduction des Maclurins durch Natriumamalgam nur insoweit verschieden verläuft, dafs der Bildung des Machromins eine Hydrirung folgt, so dafs daraus entstehen kann $\begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_5\\H_4\end{matrix}\Big\}O_5$, d. i. der Dialkohol der Protocatechusäure, zu dem sich die erhaltene Substanz $C_{14}H_{12}O_5$ wie ein intermediäres Glied verhielte $= \begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_3\\H_4\end{matrix}\Big\}O_5$.

Luteolin. — Die letzte Untersuchung Rochleder's weist nach, dafs das Luteolin sich beim Erhitzen mit Kalihydrat ganz so verhält, wie das Maclurin: es zerfällt in Protocatechusäure und Phloroglucin **). Danach läfst es sich betrachten als eine durch Condensation von Maclurin und Protocatechusäure entstandene Verbindung:

$$\underbrace{C_{13}H_{10}O_6}_{\text{Maclurin}} + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} - 2\,H_2O = \underbrace{C_{20}H_{12}O_8}_{\text{Lutéolin}}$$

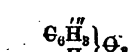
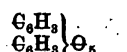
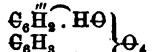
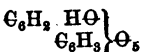
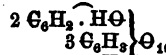
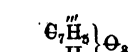
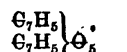
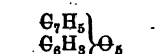
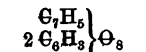
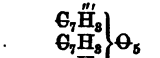
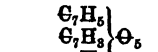
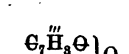
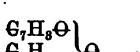
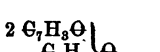
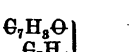
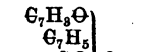
oder typisch:

$$\underbrace{\begin{matrix}C_7H_3O\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\Big\}O_5}_{\text{Maclurin}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}2\,C_7H_3O\\C_6H_3\\H_3\end{matrix}\Big\}O_6}_{\text{Luteolin.}}$$

*) Sitzungsber. der Wiener Academie 1864, L, zweite Abtheilung, S. 18. Im Auszuge Chem. Centralblatt 1864, S. 870.

**) Sitzungsber. der Wiener Acad. 1866, Juniheft.

Gruppirt man die hier besprochenen Verbindungen in eine Tabelle, so wird ihr Zusammenhang leichter übersichtlich.

 Phloroglucin	 Diphloroglucin	 Morinanhydrid	 Morinhydrat	 Paradatiscetin	
 Körper B aus Quercetin mit Na . Hg	 ?	 Prod. A aus Quercetin mit Na . Hg	 Catechin	 Machromin	 Prod. aus Maclurin mit Na . Hg (?)
 Protocatechusäure	 Maclurin	 Luteolin			
Quercimerinsäure	 Quercetinsäure		 Quercetin.		

Phlobaphene. — Die Rinde und Borke der Bäume und Sträucher enthält eine braunrothe amorphe Substanz, die Ursache der Farbe und eines Theils der Beschaffenheit jener Pflanzentheile, welche in verdünnten Alkalien löslich und dadurch ausziehbar ist. Säuren schlagen sie aus solcher Lösung in braunrothen Flocken nieder, so wie sie auch durch Wasser aus einer alkoholischen Lösung fällbar ist.

Stähelin und Hofstetter, die sich mit diesem Stoff zuerst beschäftigt haben, nannten ihn Phlobaphen.

Sie untersuchten denselben aus der Fichte, der Platane, der Chinarinde und der Birke.

Ihre Untersuchung beschränkt sich übrigens auf die Feststellung der procentischen Zusammensetzung *). Aus dieser allein läfst sich kein Schlufs auf die Zusammensetzung und Abstammung dieser Stoffe ziehen. Ihre Zersetzungsproducte jedoch verrathen die letztere, und diesen nach sind die Phlobaphene desselben Ursprungs, wie die braunen amorphen, aus manchen Gerbsäuren darstellbaren Producte, und

---

*) Diese fanden sie :

	Pinus silv.			Plat. acerifol.	China flava	Betula alba
C	59,9	59,6	59,8	57,2	59,4	59,9
H	4,4	4,6	4,6	4,8	4,6	4,7
O	36,5	35,8	35,6	37,9	36,0	35,4.

Die nach diesen Zahlen zusammengesetzten Substanzen unterscheiden sie als „Phlobaphenhydrate“ von den wasserfreien Phlobaphenen. Die ersteren sind durch Fällung alkalischer Lösungen mit Salzsäure, die letzteren durch Extraction der mit Aether erschöpfen Borke mit Weingeist gewonnen.

Für diese wurde erhalten :

	Pinus silv.	China flava	Betula alba
C	62,8	62,6	62,4
H	4,3	4,4	4,4
O	32,9	33,0	33,2.

Stähelin und Hofstetter berechnen $C_{10}H_8O_4$ für wasserfreies, $C_{10}H_8O_4 + {}^1/_2 H_2O$ für wasserhaltiges Phlobaphen.

Chinaroth und Chinaphlobaphen z. B. sind, wenn auch nicht identische, so doch Producte eines und desselben Bildungsprocesses in der Pflanze. Man überzeugt sich leicht durch den Versuch, dafs das Chinaphlobaphen durch schmelzendes Aetzkali zu Protocatechusäure oxydirt wird, wie das Chinaroth. Mit der Untersuchung dieser letzteren Substanz haben sich mehrere Chemiker beschäftigt, allein ihre Zusammensetzung wurde nicht immer gleich gefunden.

	China regia (Schwarz)		(Rembold)	China flava (Stähelin u. Hofst.)	China huanoco (Hesse)	China nova (Hlasiwetz)
C	53,6	55,4	57,5	59,4	59,4	61,2
H	5,4	5,7	3,9	4,6	5,8	5,1.

So lange man durch Versuche nicht festgestellt hat, dafs eine und dieselbe Chinarinde immer ein Chinaroth von derselben Zusammensetzung enthält, kann man die Differenz der Resultate von Schwarz und Rembold z. B. nicht in einem Mangel der Untersuchung suchen, sondern es ist wahrscheinlicher, dafs die Zusammensetzung dieser Substanz von Vegetationsbedingungen und Wachsthumsphasen der Pflanze abhängt und danach differirt. Hierüber kann nur eine vergleichende Untersuchung verschieden alter Rinden von Bäumen derselben Species entscheiden.

Wenn man die vorhandenen Analysen auf denselben Kohlenstoffgehalt berechnet, so ergiebt sich folgende Uebersicht:

	berechnet C	H	gefunden C	H	
$C_{28}H_{34}O_{15}$	51,1	5,5	55,4	5,7	Chinaroth (Schwarz)
$C_{28}H_{32}O_{16}$	53,8	5,1	53,6	5,4	Chinaroth (Schwarz)
$C_{28}H_{32}O_{12}$	60,0	5,7	59,4	5,8	Lignoïn (Hesse)
$C_{28}H_{26}O_{12}$	60,6	4,8	61,1	5,0	Chinovaroth (Hlasiwetz)
$C_{28}H_{24}O_{12}$	59,1	4,3	59,4	4,6	Chinaphlobaphen (Stähl. u. Hofst.)
$C_{28}H_{22}O_{14}$	57,7	3,8	57,5	3,9	Chinaroth (Rembold).

In dieser Zusammenstellung sind die letzten drei Formeln auffällig, bei denen man eine Regelmäfsigkeit in der Abnahme des Wasserstoffs und Zunahme der Sauerstoffs findet,

wie bei Producten, die durch einen Oxydationsprocefs aus einander hervorgehen.

Nicht ohne Grund mögen sich diese Substanzen unter Formeln mit einem Kohlenstoffgehalt bringen lassen, der ein Multiplum von dem der *Chinasäure* ist, und damit hängt vielleicht zusammen, dafs die Chinaphlobaphene gerade so wie die Chinasäure Protocatechusäure liefern, wenn man sie mit Kali oxydirt. Es wäre darum interessant zu wissen, ob auch Chinasäure aus diesen Stoffen erhalten werden kann, und ist das der Fall, so ist die Chinasäure wohl auch ihr Umsetzungsproduct in den Pflanzen, so lange sie noch Bestandtheile löslicher, in der Säftemasse circulirender Verbindungen sind, wie die Chinagerbsäure, aus denen sie sich abspalten lassen.

Fast dieselbe Zusammensetzung wie das Chinaphlobaphen hat nach Stähelin und Hofstetter's Analyse das Phlobaphen aus Pinus silvestris.

Ich habe mir eine Quantität dieser Substanz durch Ausziehen der Rinde mit verdünntem Ammoniak, Fällen des Auszugs mit Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen dargestellt und es in der gewöhnlichen Weise mit Aetzkali so lange geschmolzen, bis Proben der Schmelze in Wasser gelöst beim Neutralisiren nur wenig Ausscheidung mehr gaben.

Nach dem Auflösen des Ganzen, Absättigen, Filtriren und Ausziehen mit Aether gewann ich eine ansehnliche Menge Protocatechusäure. Phloroglucin war nicht gebildet worden.

Die Phlobaphene der Farnwurzel, der Ratanhia, der Kastanien gaben aber auch noch diesen Körper bei der Oxydation, und sonach kann man schon zwei Gruppen solcher Substanzen unterscheiden, und sie gewissen Verbindungen an die Seite stellen, die sich ebenso verhalten.

Protocatechusäure liefernde Verbindungen :	Protocatechusäure u. Phloroglucin liefernde Verbindungen :
Chinasäure	Maclurin
Piperinsäure	Luteolin
Kaffeesäure	Catechin
Ferulasäure	Quercetin
Eugensäure	Scoparin
Guajakharzsäure	⋮
⋮	
Protocatechusäure liefernde Phlobaphene :	**Protocatechusäure u. Phloroglucin liefernde Phlobaphene :**
Chinaroth	Filixroth
Chinovaroth	Ratanhiaroth
Fichtenroth	Kastanienroth
⋮	⋮

Die Vermuthung, die man haben könnte, dafs Phlobaphene, welche Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, directe Abkömmlinge der krystallisirten Verbindungen seien, die vorhin als gleichfalls diese Zersetzungsproducte liefernd neben ihnen aufgeführt wurden, habe ich vorerst nur am Maclurin zu prüfen versucht, welches sich mit concentrirter Schwefelsäure in ein, seinen äufseren Verhältnissen nach phlobaphenähnliches Präparat verwandeln läfst.

In einer Schale wurde Maclurin mit Schwefelsäurehydrat unter stetem Umrühren allmälig bis auf 190° erhitzt. Bei 160 bis 170 beginnt die Bildung einer amorphen braunrothen Substanz, die sich ausscheidet, wenn man einen Tropfen der sauren Flüssigkeit in Wasser fallen läfst.

Als hierbei das Wasser nicht mehr stark gefärbt wurde, wurde das Erhitzen unterbrochen und der dunkelbraune Inhalt der Schale in eine gröfsere Wassermenge gegossen. Das auf einem Filter gesammelte Rohproduct wurde in warmem Wasser vertheilt, durch etwas Ammoniak gelöst, schnell filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und durch Decantiren mit grofsen Wassermengen ausgewaschen.

Die Zusammensetzung dieses braunen Products, welches von zwei Bereitungen, wobei einmal die Einwirkung der Säure etwas länger, das anderemal kürzer gedauert hatte, analysirt wurde, zeigte, dafs es aus einer Oxydation des Maclurins hervorgegangen ist.

Man fand (bei 130° getrocknet) :

C	54,3	54,4
H	2,4	2,5,

woraus sich mit Zugrundelegung der Maclurinformel noch am Nächsten der Ausdruck $C_{26}H_{14}O_{15}$ (berechnet C 55,1, H 2,5) ergiebt :

$$\underbrace{2\,(C_{13}H_{10}O_6)}_{\text{Maclurin.}} - 6\,H + 3\,O = C_{26}H_{14}O_{15}$$

Allein die Behandlung mit schmelzendem Kali erzeugt aus diesem Körper weder Phloroglucin noch Protocatechusäure mehr; man erhält nur ganz kleine Mengen theilweise amorpher, durch Aether ausziehbarer Producte, die noch nicht weiter untersucht werden konnten.

Modificirt man die Wirkung der Schwefelsäure auf das Maclurin so, dafs man, wie Wagner that, die Substanzen nur zusammenreibt und stehen läfst, so entsteht nach ihm*) ein rother amorpher Körper, die *Rufimorinsäure*. Diese gab ihm bei der Analyse C 54,4, H 4,5**). Die Rufimorinsäure

*) Diese Annalen LXXX, 318.

**) Sie war bei 100° getrocknet und vielleicht noch nicht völlig wasserfrei. Die Verhältnisse ihrer Bestandtheile sind die eines wasserhaltigen Maclurins ($2\,C_{13}H_{10}O_6 . 3\,H_2O$). Diese Formel verlangt C 54,0, H 4,5. In einem Bleisalz wurden 59,1 pC. Bleioxyd gefunden. Für $C_{26}H_{14}Pb_6O_{12}$ berechnen sich 58,9 Bleioxyd. Ein Kupfersalz enthielt 28,3 pC. Kupferoxyd. $C_{26}H_{15}Cu_5O_{12}$ würde 29,4 pC. verlangen. Die vorhandenen Angaben lassen vorläufig annehmen, die Rufimorinsäure sei eine dem Maclurin isomere Verbindung von doppeltem Moleculargewicht, wenn sich nicht später herausstellt, dafs sie wasserärmer ist und zum Maclurin in dem Verhältnisse steht wie Rufigallussäure zur Gallussäure.

wird wahrscheinlich noch Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, und sie würde sich dann der zweiten Gruppe von Phlobaphenen anschliefsen.

Die Reihe der wie ich glaube zusammengehörigen Substanzen ist dann :

$C_{36}H_{24}O_{12}$	Kastaniengerbstoff *)
$C_{36}H_{22}O_{13}$	Oxydationsproduct desselben mit Chromsäure
$C_{36}H_{24}O_{13}$	„ „ „ Kalilauge
$C_{36}H_{22}O_{11}$	Kastanienroth
$C_{36}H_{22}O_{11}$ (?)	Ratanhiaroth
$C_{36}H_{18}O_{12}$ (?)	Filixroth.

So gering auch die Bedeutung der Phlobaphene im chemischen System sein mag, um so gröfser ist sie im Leben der Pflanzen.

Nie fehlende Producte des Stoffwechsels in strauch- und baumartigen Gewächsen, erzeugt sie die Vegetation in ungeheuren Quantitäten, erfüllt damit das ganze Zellgewebe der äufseren Bedeckungen und bedingt mit durch sie auch den Character ihrer Erscheinung.

Sie gehören der sogenannten rückbildenden Metamorphose an. Mit Verbindungen von der Natur des Quercitrins und der Phloroglucoside überhaupt scheint das Bildungs- und Combinationsvermögen dieser Pflanzen, was stickstofffreie Substanzen betrifft, seine höchste Stufe erreicht zu haben, denn complicirtere sind bis jetzt noch nicht gefunden.

Eine Mannigfaltigkeit von Zersetzungsproducten, wie sie fast nur bei der Harnsäure des Thierreichs wieder auftreten, ist die Folge dieser hohen Zusammensetzung.

---

*) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Academie 1866, November; Zeitschr. f. Chemie 1867, S. 76. — Der Kastaniengerbstoff hat eine Formel, die zufällig (?) die eines Hydro-Maclurins ist, $2(C_{18}H_{10}O_6) + 4H$.

Sie durchwandern die Pflanze bis in ihre höchsten entwickeltsten Theile und functioniren ohne Zweifel bei der Bildung der Blatt- und Blüthenfarbstoffe, indem sie dort wahrscheinlich eine Spaltung in jene einfachen Verbindungen erfahren, die auch künstlich aus ihnen darstellbar sind.

Im Stamm und der Rinde findet man sie dann zusammen mit Gerbstoffen, Phloroglucin und Phlobaphenen, die zu einander in einer unverkennbaren genetischen Beziehung stehen.

Die Gerbsäuren scheinen die Zwischenglieder einer Zersetzung zu sein, für die, so wenig wir sie jetzt schon im Einzelnen verfolgen können, uns doch wenigstens einige Fingerzeige gegeben sind. In der Form solcher Gerbsäuren kreist die Phlobaphen liefernde Substanz noch in den Säften der Prosenchymzellen. Jene Partieen derselben, die in die nach Aufsen gelegenen, mehr mit der Luft in Berührung befindlichen Zellschichten (Epidermis und äufsere Rindenschicht) gelangen, werden dort durch Oxydation zersetzt und scheiden Phlobaphen aus, so wie sich dieser Körper ausscheidet, wenn man die Gerbsäurelösungen an der Luft stehen läfst.

Man mufs annehmen, dafs alles Phlobaphen zuerst in löslicher Form befindlich war.

In einer solchen ist es dann auch vielleicht Verwandlungen zugänglich, wie die sind, auf welche ich bei den Chinaphlobaphenen und deren mögliche Beziehung zur Chinasäure hingewiesen habe.

Noch ist bei unseren dürftigen Kenntnissen eine hier sehr wichtige Frage oft nicht zu beantworten : welches die primären, und welches die secundären Producte gewisser Vegetationsprocesse sind.

So ist nicht zu entscheiden, ob z. B. das Phloroglucin und die Protocatechusäure, zwei der wichtigsten Verbindungen, Producte des Aufbaues oder der Zerstörung sind.

Vermuthen läfst sich das letztere, denn sie sind bis jetzt frei nirgends gefunden, und es scheint, dafs der Aufbau mit Substanzen der Kohlenstoffbindungsweise der Fettsäuren, Pflanzensäuren und Zuckerarten erfolgt und Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der aromatischen Reihen schon Producte einer Rückbildung sind, auf die nach verschiedenen Metamorphosen die Ausscheidung folgt.

Die Bildung von Glucosiden, Paarungen von Kohlehydraten und Substanzen aus den aromatischen Reihen erscheinen als Durchgangspunkte in diesen Metamorphosen, in denen auch gewisse

Harze eine Stelle einnehmen mögen, wenn man unter diesem Namen nicht blofs die Oxydationsproducte der Terpene begreift.

Eine grofse Anzahl von *Terpenharzen* ist nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt und sie können aus den verschiedenen Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ nach der Gleichung :

$$2\,C_{10}H_{16} + 3\,O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$$

entstanden gedacht werden.

Dahin gehören das Terpentinharz, Bdellium, Ceradia, Copaiva, Elemi, Icica, Mastix, Sandrak..... Die Verschiedenheit der Eigenschaften der vielen Terpene überträgt sich auch auf diese Oxydationsproducte, die den Character schwacher Säuren besitzen.

Eine andere Gruppe solcher Harzsäuren ist durch die Formel $C_{20}H_{30}O_3$ repräsentirt. So das Ladanum, Euphorbium, Olibanumharz, die Krystalle aus dem Copaivabalsam u. a. Für die Bildung dieser hat man :

$$2\,C_{10}H_{16} + 4\,O = C_{20}H_{30}O_3 + H_2O.$$

Man erhält *künstlich* solche Harze, wenn man Terpene längere Zeit mit alkoholischer Kalilösung kocht, oder in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.

Versuche dieser Art hat Dr. Barth mit Terpentinöl, Wachholderöl und Lavendelöl ausgeführt.

Die dunkelgoldgelben Flüssigkeiten, die aus der Operation zunächst hervorgehen, wurden auf dem Wasserbade eingedampft, dann der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und hierauf mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine weiche gelbe Harzmasse, die auf dem Wasserbade von den letzten Mengen der Kohlenwasserstoffe befreit wurde. Nach drei- bis vierstündiger Einwirkung des Alkali's auf die Oele waren 10 bis 15 pC. in Harz verwandelt, welches nach einigen Tagen hart, brüchig, colophoniumartig wurde.

Vom *Campher* verharzt sich bei dieser Behandlung gleichfalls ein Theil ziemlich leicht, und man erhält von solchem Campherharz immer eine Quantität, wenn man nach Berthelot's Vorschrift Camphinsäure darzustellen versucht.

Es ist goldgelb, wird nach längerem Verweilen bei 90 bis 100° völlig geruchlos und bleibt lange weich und zähe.

Die Analysen gaben:

I. Terpentinölharz: 0,204 Grm. Substanz gaben 0,5552 $C\Theta_2$ und 0,1772 $H_2\Theta$.

II. Lavendelölharz: 0,3162 Grm. Substanz gaben 0,8739 $C\Theta_2$ und 0,2835 $H_2\Theta$.

III. Wachholderölharz: 0,2884 Grm. Substanz gaben 0,836 $C\Theta_2$ und 0,2698 $H_2\Theta$.

IV. Campherharz: 0,2872 Grm. Substanz gaben 0,8306 $C\Theta_2$ und 0,2657 $H_2\Theta$.

	I.	II.	$C_{20}H_{30}\Theta_3$	III.	IV.	$C_{20}H_{30}\Theta_2$
C	74,8	75,4	75,5	79,0	78,9	79,5
H	9,7	9,9	9,4	10,4	10,3	9,9.

Die Terpenharze werden von Kalihydrat nur schwer angegriffen und langsam oxydirt. Die Oxydationsproducte sind vornehmlich niedere Glieder aus der Fettsäurereihe, und wie sich bei neueren Versuchen gezeigt hat, der Camphresinsäure Schwanert's ähnliche Verbindungen *).

*) Ich verweise hierüber auf spätere Mittheilungen.

Aus meinen mit Barth ausgeführten früheren Untersuchungen geht hervor, dafs die übrigen Harze, die nicht von Terpenen stammen, sehr verschiedenen Ursprungs sein müssen, und es könnte an den Beispielen der Verharzung des Bittermandelöls, Eugenols u. a. gezeigt werden, wie die aus solchen Harzen erhaltenen Zersetzungsproducte, die Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, das Resorcin .... entstanden sein können.

Da sie stets Terpenharze eingeschlossen enthalten, so mischen sich diesen auch die Oxydationsproducte derselben bei.

Wenn ferner, wie beim Drachenblut und Gummigutt, Phloroglucin darunter gefunden wird, so weist diefs auch auf eine Beimischung der mehrfach erwähnten, Phloroglucin liefernden Stoffe hin.

Die botanische Characteristik der Harze hält sich zumeist an die äufsere, amorphe, „harzige" Form, und man kann darum, wenn die Pflanzenphysiologen eine Abstammung des Harzes aus Gerbstoffen behaupten *), chemischerseits dieser Behauptung um so weniger widersprechen, als nicht nur durch diese Aeufserlichkeiten, sondern auch durch ihre Zersetzungsproducte manche Harze und Gerbstoffe eine Beziehung zu einander zu erkennen geben.

Zu mehr als solchen allgemeinen Schlüssen aber berechtigen die Untersuchungen erst dann, wenn wir durch das Studium der Bildung und Umsetzung einzelner Pflanzenbestandtheile eine klare Einsicht in die verwickelten und schwer zu überschauenden Processe gewonnen haben, die sich in den Organismen unter Bedingungen abspielen, die so verschieden sind von denjenigen, welche wir künstlich nachzuahmen vermögen.

---

*) Wiesner, Sitzungsber. der Wiener Acad. LI, 16; im Auszuge Chem. Centralblatt 1856, 756.

Noch besitzen wir keine einzige zusammenhängende Untersuchung, die die Entstehung und die Metamorphosen auch nur Eines Pflanzenbestandtheils genau verfolgt hätte, und bevor wir hierüber nicht Auskunft zu geben wissen, ist die gröfste Zurückhaltung im Generalisiren gewisser Erscheinungen geboten.

Die vorstehenden Mittheilungen waren noch nicht für die Veröffentlichung bestimmt; allein da ich die Arbeiten, die sie vervollständigen sollten, in nächster Zeit auszuführen verhindert bin, so gebe ich sie, fragmentarisch, wie sie sind, und möchte sie nur als Vorarbeiten für spätere Untersuchungen beurtheilt wissen.

Innsbruck, April 1867.

Chlorigsäure-Anhydrid und Benzol;

von *L. Carius.*

Bei Darstellung der Trichlorphenomalsäure habe ich wiederholt kleine Mengen einer gelben krystallisirten Substanz beobachtet, die ich für ein gechlortes Chinon*) hielt. Ich fand auch, dafs sie besonders entstand, wenn bei zu raschem Eintragen des chlorsauren Kaliums reichlich Chlorigsäure-Gas entwich, oder dasselbe in grofsem Ueberschufs von Benzol absorbirt wurde. Ich schlofs daher, dafs diese Substanz das Product einer Reaction des Anhydrides der chlorigen Säure auf Benzol sei, und hielt schon deshalb für nöthig, diese näher zu untersuchen, da ihre Producte möglicherweise die der Reaction des Chlorigsäurehydrates verunreinigen könnten.

*) Vgl. diese Annalen CXLII, 141.

Reines Chlorigsäure-Gas *) wird von trockenem Benzol reichlich absorbirt unter Bildung einer intensiv gelben Flüssigkeit, welche den Geruch nach chloriger Säure bald verliert. Läfst man aus einer solchen Lösung das überschüssige Benzol verdampfen, so krystallisirt reines *Dichlorchinon*, $C_6H_2Cl_2O_2$, in schönen gelben Krystallen.

Leitet man sehr allmälig in dieselbe Menge Benzol gröfsere Quantitäten von Chlorigsäure-Gas, und unterwirft die so erhaltene concentrirtere Lösung, nachdem alle chlorige Säure verändert ist, der Destillation, so destillirt Benzol, darauf dieses mit *Chlorbenzol* und etwas Dichlorchinon über, und der Rückstand der bei 135° unterbrochenen Destillation erstarrt beim Erkalten fast ganz zu Krystallen von Dichlorchinon. Dichlorchinon und Chlorbenzol sind die einzigen Producte der Reaction, welche ohne Zweifel so stattfindet, dafs zuerst *Dichlorhydrochinon* ensteht, welches sofort durch chlorige Säure zu Dichlorchinon oxydirt, und dabei nach Gleichung 2) zur Bildung von Chlorbenzol Veranlassung giebt :

1) $C_6H_6 + Cl_2O_2 = C_6H_4Cl_2O_2 + OH_2$.

2) $(C_6H_6)_2 + (C_6H_4Cl_2O_2)_2 + Cl_2O_2 = (C_6H_5Cl)_2 + (C_6H_2Cl_2O_2)_2 + (OH_2)_2$ **).

Leichter noch und in grofser Menge läfst sich Dichlorchinon (und Chlorbenzol) neben Trichlorphenomalsäure darstellen, indem man deren Darstellungsmethode nur so abzuändern braucht, dafs reichlich Chlorigsäure-Gas in über-

*) Es wurde dargestellt durch sehr gelindes Erwärmen einer Lösung von Benzolschwefelsäure mit chlorsaurem Kali : 16 Thl. Benzol in 100 Thl. reinem Schwefelsäurehydrat gelöst, mit 100 Thl. Wasser verdünnt, und nach Zusatz von 50 Thl. chlorsaurem Kali in einer Retorte mit kurzem Halse auf höchstens 60 bis 70° erwärmt.

**) Damit ist nun auch das Auftreten von Chlorbenzol in wechselnden Mengen bei Darstellung der Trichlorphenomalsäure erklärt.

schüssigem Benzol absorbirt wird. Es wurden zu diesem Zwecke in Kochflaschen, die mit Glasstöpseln lose verschlossen werden, je 48 Grm. Benzol in 300 Grm. reinen Schwefelsäurehydrats gelöst, mit 150 Grm. Wasser verdünnt, nach dem Erkalten 100 Grm. Benzol zugesetzt, und nun wie bei Darstellung der Trichlorphenomalsäure mit dem Eintragen von 150 Grm. fein gepulvertem chlorsaurem Kalium verfahren. Bei einer Lufttemperatur von 18 bis 20° ist nach etwa 8 Tagen die Operation beendigt; man erwärmt alsdann in Wasser eingesenkt auf 60 bis 70° *), verdünnt bis zur Lösung des schwefelsauren Kalium's mit Wasser, trennt durch Abheben die oben aufschwimmende Benzollösung von der wässerigen sauren Lösung, wascht erstere wiederholt mit Wasser, um die gelöste Trichlorphenomalsäure noch zu gewinnen, und unterwirft der fractionirten Destillation; die Trichlorphenomalsäure kann aus der wässerigen sauren Lösung durch Aether ausgezogen werden.

Das aus dem Destillationsrückstande krystallisirte Dichlorchinon wird durch Waschen mit wenig Weingeist rein erhalten. Dasselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in sehr schönen, stark glänzenden, intensiv gelben kurzen Prismen und Tafeln **), welche häufig mit ihren spitzeren Ecken an einander gereiht vorkommen. Den Beschreibungen der Eigenschaften des Dichlorchinons, wie sie schon Städeler geliefert hat, habe ich nichts hinzuzufügen ***). Die Analyse des aus Alkohol krystallisirten und bei 100° getrockneten Körpers gab folgende Resultate :

---

*) Sollte sich dabei noch Chlorigsäure-Gas entwickeln, so müssen die Flaschen sofort abgekühlt werden.

**) Ich hoffe dieselben messen zu können ; sie scheinen monoklinoedrisch, $\infty P . 0 P$, und bei säulenförmigem Habitus $\infty P . 0 P$. $[\infty P \infty]$ zu sein.

***) Dieses von mir erhaltene und das früher von Städeler dargestellte Dichlorchinon sind völlig identisch.

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei aus 0,3023 Substanz 0,4486 Kohlensäure und 0,0405 Wasser, und durch Oxydation im geschlossenen Rohre durch Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber aus 0,1894 Substanz 0,2962 Chlorsilber und 0,0088 Silber.

	berechnet	gefunden für $C_6H_2Cl_2O_2$
Kohlenstoff	40,49	40,67
Wasserstoff	1,49	1,13
Chlor	40,22	40,12
Sauerstoff	—	18,08
		100,00

Da das Dichlorchinon ein constantes Nebenproduct bei Darstellung der Trichlorphenomalsäure ist, so bietet sein chemisches Verhalten für mich besonderes Interesse, und habe ich zugleich Gelegenheit, dasselbe in zu solcher Untersuchung reichlicher Menge zu gewinnen. Bis jetzt habe ich nur sein Verhalten gegen Metalloxyde geprüft, und ich will die bisher erhaltenen Resultate hier vorläufig mittheilen.

Dichlorchinon wird von Kalihydrat oder Barythydrat selbst in sehr verdünnter Lösung rasch verändert; es tritt zuerst intensiv grüne Färbung ein, und bei Anwendung von wenigstens 2 Mol. KHO auf $C_6H_2Cl_2O_2$ wird das Dichlorchinon mit brauner Farbe gelöst. Aus der Lösung in überschüssiger Kalilösung scheiden sich, wie schon Städeler *) beobachtete, bei längerem Stehen feine rothgefärbte Prismen einer Kaliumverbindung ab, von der Städeler vermuthete, dafs sie das Kaliumsalz einer der Dichlorchinonsäure ähnlichen Säure seien. In der That läfst sich aus der Lösung der Kaliumverbindung durch essigsaures Blei eine Bleiverbindung fällen, und durch Zusatz von Salzsäure eine in Prismen und Nadeln krystallisirende schwach saure Substanz abscheiden, und erhält man endlich der Kaliumverbindung analoge Calcium- oder Baryum-Verbindungen durch Zusammenbringen von Dichlor-

*) Diese Annalen LXIX, 309.

chinon mit Kalk- oder Barythydrat. Ich habe diese Metallverbindungen bisher nicht analysirt, da sie sich schwer in sicher reinem Zustand erhalten lassen, habe aber nachgewiesen, dafs sie *nicht* Salze einer der Dichlorchinonsäure ähnlichen Säure, sondern Verbindungen des *Dichlorhydrochinons* $C_6H_4Cl_2O_2$ sind, welches letztere daraus durch stärkere Säuren (nicht durch Kohlensäure) abgeschieden wird, und bei einiger Concentration der Lösung daraus krystallisirt oder derselben durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann.

Indessen sieht man sofort ein, dafs Dichlorhydrochinon nicht das einzige Product dieser Reaction sein kann.

In der That enthält die Lösung des Dichlorchinons in überschüssigem Kalihydrat auch reichlich Chlorkalium und eine humusartige braune, in Alkalien mit brauner Farbe lösliche Substanz; diese letztere, sowie eine amorphe leicht lösliche Säure, welche ich aber noch nicht rein erhalten konnte, sind neben Chlormetall ohne Frage die Zersetzungsproducte einer Säure, welche neben Dichlorhydrochinon durch Einwirkung des Metalloxydhydrates auf Dichlorchinon entsteht.

Von verschiedenen Wegen, um die genannte Reaction nachzuweisen, ist folgender der beste: Dichlorchinon wird mit gesättigtem Barytwasser im Verhältnifs von $C_6H_2Cl_2O_2$: $(BaHO)_4$ zusammengebracht und kurze Zeit gelinde erwärmt. Die Reaction ist dieselbe, wenn man concentrirtere Lösung anwendet, was aber wegen der Schwerlöslichkeit der Baryumverbindung des Dichlorhydrochinons nicht zweckmäfsig ist; sie ist auch dieselbe, wenn man im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt, nur wird dann etwas Dichlorhydrochinon weiter zersetzt, und entsteht in kleiner Menge eine angenehm aromatisch riechende flüchtige Flüssigkeit. — Die erhaltene trübe Flüssigkeit wird mit wenig Schwefelsäure versetzt, erwärmt, und das noch in Lösung befindliche Baryum genau

ausgefällt. Dem Filtrat entzieht Aether hauptsächlich das Dichlorhydrochinon neben der braunen Humussubstanz; die so vom Dichlorhydrochinon befreite wässerige Lösung liefert beim Abdampfen, wobei zuletzt Salzsäure entweicht, kleine Mengen der leicht löslichen amorphen Säure. Das Dichlorhydrochinon, welches durch Abdestilliren des Aethers aus seiner Lösung erhalten wurde, kann durch Krystallisation, besser aber durch Sublimation gereinigt werden; es besitzt die früher von Städeler beschriebenen Eigenschaften, und gab folgende analytische Resultate :

0,2822 Substanz (bei 80° getrocknet) lieferten durch Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4140 Kohlensäure und 0,0650 Wasser, und 0,2622 Substanz durch Oxydation im geschlossenen Rohre durch Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber 0,4164 Chlorsilber und 0,0026 Silber.

	gefunden	berechnet für $C_6H_4Cl_2O_2$
Kohlenstoff	40,02	40,22
Wasserstoff	2,56	2,23
Chlor	39,62	39,67
Sauerstoff	—	17,88
		100,00.

Sobald ich die hier erforderliche erhebliche Menge von Dichlorchinon dargestellt habe, werde ich die neben Dichlorhydrochinon entstehende Säure weiter untersuchen. Indessen ist schon jetzt kaum ein Zweifel über den Vorgang der Reaction : Das Dichlorchinon verhält sich gegen Alkalien wie ein *Aldehyd*, es entsteht eine *Säure* und eine *alkoholähnliche Substanz*, Dichlorhydrochinon, wahrscheinlich :

$$(C_6H_2Cl_2O_2)_2 + KHO = (C_6HKCl_2O_3) + C_6H_4Cl_2O_2.$$

Die chlorhaltige Säure wird dann sofort durch Abgabe von Chlor verändert.

Die oben beschriebene Entstehung des Dichlorchinons ist die erste Reaction des Chlorigsäure-Anhydrides, welche zu einer Feststellung der Moleculargröfse desselben geeignet

scheint *). Es ist auch bei grofsem Ueberschufs von Benzol nur die Menge Cl_2O_3, welche mit 1 Mol. Benzol einfache Reaction giebt, und danach Cl_2O_3 als Mol. des Chlorigsäure-Anhydrides zu nehmen.

Die beschriebene Entstehung des Dichlorchinons scheint mir ferner sehr geeignet, einen Schlufs auf dessen Constitution zu machen.

Die Entstehung des Dichlorhydrochinons würde sein:

$$C_6H_6 + O\begin{cases}ClO\\ClO\end{cases} = OH_2 + C_6H_4(\widetilde{ClO})_2,$$

und das Dichlorchinon dann die rationelle Formel $C_6H_2(ClO)_2$ erhalten müssen.

Zum Schlusse weise ich noch auf die Wahrscheinlichkeit hin, dafs die beschriebene Reaction des Chlorigsäure-Anhydrides eine *allgemeinere* sei, und dafs unter ihrer Anwendung zunächst wohl aus anderen Kohlenwasserstoffen die den Chinonkörpern analogen Verbindungen sich darstellen lassen werden; ich werde darauf später zurückkommen.

Marburg, im März 1867.

Ueber einige neue Derivate des Valerylens;

von *E. Reboul* **).

Ich habe in früheren Mittheilungen gezeigt, dafs das Valerylen mit Brom ein Dibromür und ein Tetrabromür und

*) Bekanntlich gaben die Bestimmungen des spec. Gewichts von Millon und von Schiel Werthe, welche für die als chemisches Mol. wahrscheinlichste Gröfse Cl_2O_3 einer Condensation auf 3 Vol. entsprechen, so dafs hier vielleicht eine sogenannte anomale Condensation vorliegt.

**) Compt. rend. LXIV, 284.

mit Bromwasserstoffsäure ein Mono- und ein Dibromhydrat bildet. Nach der Art, wie es sich gegenüber dem Brom und der Bromwasserstoffsäure verhält, scheint also das Valerylen zwei Reihen von Verbindungen liefern zu müssen: eine aus ungesättigten Verbindungen bestehende, welche fähig sind, noch H_2 oder Br_2 oder HBr oder Aequivalente derselben zu fixiren, und in welchen es mit anderen Worten nur als zweiatomiges Radical functionirt, und eine zweite, aus gesättigten Verbindungen bestehende, in welchen es als vieratomiges Radical functionirt. Diefs ist in der That der Fall, und in der vorliegenden Mittheilung soll nur eine Bestätigung für bereits ausgesprochene Ansichten gegeben werden: durch Hinzufügen neuer Valerylen-Verbindungen zu den bereits bekannten, diesen beiden Reihen zugehörigen. Die folgende Zusammenstellung enthält alle jetzt bekannten Valerylen-Derivate, sowohl die früher bereits beschriebenen*) als die in dem vorliegenden Aufsatze zu besprechenden.

Zweiatomige Reihe:		*Vieratomige Reihe:*	
*Dibromür	$C_5H_8\{^{Br}_{Br}$	*Tetrabromür	$C_5H_8\{^{Br_2}_{Br_2}$
*Monobromhydrat	$C_5H_8\{^{H}_{Br}$	*Dibromobromhydrat	$C_5H_8\{^{HBr}_{Br_2}$
Monochlorhydrat	$C_5H_8\{^{H}_{Cl}$	*Dibromhydrat	$C_5H_8\{^{H_2}_{Br_2}$
Monojodhydrat	$C_5H_8\{^{H}_{J}$	Dichlorhydrat	$C_5H_8\{^{H_2}_{Cl_2}$
Monoacetat	$C_5H_8\{^{H}_{C_2H_3O_2}$	Diacetat	$C_5H_8\{^{H_2}_{(C_2H_3O_2)_2}$
Monohydrat	$C_5H_8\{^{H}_{HO}$	Dihydrat o. Pseudo-Amylenglycol	$C_5H_8\{^{H_2}_{(HO)_2}$

Chlorhydrate des Valerylens. — Das Valerylen scheint sich in der Kälte nur sehr langsam mit rauchender Chlorwasserstoffsäure zu vereinigen, aber die Verbindung geht in geschlossenen Gefäfsen bei 100° leicht vor sich; der

*) Die mit * bezeichneten Körper sind schon früher beschrieben worden.

Kohlenwasserstoff färbt sich allmälig violettbraun, und diese Färbung wird immer dunkler. Nach achtstündigem Erhitzen öffnet man den Kolben; man scheidet die obere starkgefärbte Schichte, wascht sie mit Wasser, welches etwas Alkali gelöst enthält, und unterwirft sie der Destillation. Durch angemessen geleitete fractionirte Destillationen isolirt man drei Producte: 1) unverändertes Valerylen; 2) eine gegen 100° siedende Flüssigkeit, das Monochlorhydrat; 3) eine bei 150 bis 152° siedende Flüssigkeit, das Dichlorhydrat. Endlich ist ein kleiner Theil des Valerylens bei Einwirkung der Säure einer molecularen Umwandlung unterlegen und in eine polymere Modification übergegangen.

Das *Monochlorhydrat des Valerylens* ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und specifisch leichter als dieses, an das Amylchlorür erinnernd aber stärker und unangenehmer riechend. Es siedet gegen 100°, 10° höher als das Chlorhydrat des Amylens; die Differenz ist dieselbe wie die zwischen den Siedepunkten des Valerylens und des Amylens. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den von der Formel $C_5H_8\begin{cases}Cl\\H\end{cases}$ geforderten übereinstimmen.

Das *Dichlorhydrat des Valerylens* siedet bei 150 bis 152°. Es ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, specifisch schwerer als dieses. Es hält immer kleine Mengen Monochlorhydrat zurück, von welchen ich es nicht vollständig befreien konnte. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_5H_8\begin{cases}H_2\\Cl_2\end{cases}$ ausgedrückt.

Die *Bromhydrate des Valerylens* sind bereits beschrieben worden. Das Monobromhydrat siedet gegen 115°, das Dibromhydrat gegen 180°, wobei es etwas Bromwasserstoffsäure entweichen läfst.

Jodhydrate des Valerylens. — Die rauchende Jodwasserstoffsäure vereinigt sich direct, beim Schütteln, mit dem Va-

lerylen, unter Bildung von zwei Jodhydraten. Im reinen Zustande habe ich nur das Monojodhydrat isolirt, eine leichtbewegliche Flüssigkeit, welche unlöslich in Wasser und specifisch schwerer als dieses ist, und bei 140 bis 142°, d. i. um 10 bis 12° höher als das Amylen-Jodhydrat siedet. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_5H_8\left\{\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right.$ ausgedrückt.

Acetate des Valerylens. — Das Dibromhydrat des Valerylens wurde, unter Befolgung von Wurtz' Verfahren, in geschlossenem Gefäfse 8 Stunden lang bei 100° mit in Aether zertheiltem essigsaurem Silber behandelt. Die ätherische Flüssigkeit gab, von dem Bromsilber und dem geringen Ueberschusse von essigsaurem Silber getrennt, nach dem Verjagen des Aethers *1)* ein Gemische von Essigsäure und von Valerylen-Monoacetat, welches grofsentheils zwischen 120 und 145° überging, und *2)* gegen 200 bis 210° übergehendes Diacetat. Das letztere bildet sich gemäfs der Gleichung :

$$C_5H_8\left\{\begin{matrix}H_2\\Br_2\end{matrix}\right. + 2(C_2H_3O_2.Ag) = 2\,BrAg + C_5H_8\left\{\begin{matrix}H_2\\(C_2H_3O_2)_2\end{matrix}\right.$$

Die Essigsäure und das Monoacetat bilden sich bei einer Spaltung des Diacetats :

$$C_5H_8\left\{\begin{matrix}H_2\\(C_2H_3O_2)_2\end{matrix}\right. = C_5H_8\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right.$$

Um das *Monoacetat* zu isoliren, wascht man das Gemische von Essigsäure und Monoacetat mit einer Lösung von kohlensaurem Natron bis zur Uebersättigung der freien Säure; die ungelöst bleibende Flüssigkeit, welche man mit Wasser wascht, entwässert und destillirt, ist grofsentheils Monoacetat. Letzteres ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, specifisch leichter als dieses; es riecht angenehm nach Birnenessenz, aber durchdringender; es siedet gegen 135°. Mit gepulvertem Aetzkali nach dem durch Wurtz angegebenen allgemeinen Verfahren giebt es eine aromatisch riechende, in Wasser unlösliche und specifisch leichtere, bei 115 bis 120° siedende

Flüssigkeit : das dem Amylenhydrat entsprechende *Valerylenhydrat.* Natrium wirkt auf dasselbe ein, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung einer natriumhaltigen Verbindung, welche fest ist und durch Wasser unter Wiederbildung des Pseudo-Alkohols zersetzt wird.

Das *Diacetat* hat die Zusammensetzung $C_5H_8\begin{cases}H_2\\(C_2H_3O_2)_2\end{cases}$. Es ist eine etwas dickliche, in Wasser unlösliche, gegen 205° siedende Flüssigkeit. Durch Kali wird es verseift, unter Bildung von essigsaurem Kali und wahrscheinlich von Valerylen-Dihydrat. Es fehlte mir an Substanz, um diese Reaction vollständiger zu untersuchen, auf welche, wie auch auf das Valerylen-Monohydrat, ich bald zurückkommen werde.

Das Valerylen giebt also eine zweifache Reihe von Verbindungen, die den von Wurtz für das Diallyl beschriebenen ganz analog sind. Nur scheint, für mich, wie für Wurtz, das Diallyl nicht das obere Homologe zu dem Valerylen zu sein; das Diallyl siedet nämlich 15 bis 18° zu niedrig, und wenn auch die Differenzen zwischen den Siedepunkten der entsprechenden Verbindungen des Valerylens und des Diallyls gröfser sind als die, welche man für die Siedepunkte der beiden Kohlenwasserstoffe beobachtet, sind sie immer noch kleiner als sie sein sollten, wenn es wirklich homologe Körper wären.

Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure;

von *Carl Glaser.*

Erste Abhandlung.

(Am 3. November 1866 der belg. Academie mitgetheilt.)

Die von Kekulé kürzlich in die Wissenschaft eingeführte Theorie über die Constitution der aromatischen Ver-

bindungen leitet die aromatischen Säuren von einem gemeinschaftlichen Kerne, Benzol C_6H_6, ab; sie sind entstanden durch Einfügung carbonylhaltiger Seitenketten in denselben, und eben diese Carbonylgruppe CO_2 ertheilt der Verbindung das Gepräge als Säure.

Diese Säuren besitzen, in Folge der verschiedenen Natur der sie zusammensetzenden Componenten, einen doppelten Charakter. Sie bewahren einerseits in Folge des aromatischen Kerns C_6H_{6-n} die bei allen Benzolderivaten mehr oder weniger ausgesprochene Widerstandsfähigkeit gegen sie angreifende Agentien; den in denselben eingefügten n Seitenketten bleibt andererseits noch eine gewisse Veränderlichkeit erhalten; die Anzahl der in der Säure befindlichen Carbonylgruppen bestimmt ihre Basicität.

Unter dem Einflusse der Halogene werden diese Säuren daher zwei verschiedene Klassen von Verbindungen erzeugen, je nachdem die Substitution in der Haupt- oder in der Seitenkette stattfindet. Tritt das substituirende Element in den Kern ein, so wird es dort festgehalten und mit Energie gegen Austausch an andere Gruppen gewahrt, während beim Eintritt in die Seitenkette die für die Substitutionsproducte der fetten Säuren wohlbekannten Umwandlungen noch stattfinden können. Durch die relativ verschiedene Stellung des Chlors, Broms oder Jods in der Hauptkette oder dem in sie eingefügten Radical werden noch eine gewisse Anzahl specieller Fälle dieser beiden Hauptklassen von Isomerieen unterschieden werden können.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dafs das Studium einer aromatischen Säure in dieser Richtung von gröfster Wichtigkeit für die neu aufgestellte, von einem grofsen Theil der Chemiker adoptirten Theorie ist. Die vergleichende Untersuchung isomerer Verbindungen und der daraus sich ableitenden Derivate gestattet einen tiefen Einblick in

den innern Aufbau der zum Molecul sich vereinigenden Atome der betreffenden Muttersubstanz.

Die einzige zu einem solchen Studium geeignete Säure der aromatischen Gruppe schien mir die *Zimmtsäure* zu sein. Sie läfst sich leicht in den gröfseren Quantitäten, die zu einer ausführlichen Untersuchung nöthig sind, gewinnen; sie besitzt eine verhältnifsmäfsig einfache Constitution, da blofs eine Seitenkette in ihr angenommen werden kann; in diese Seitenkette läfst sich ferner durch Addition Brom einführen; dieselbe Säure steht endlich in engster Beziehung zu einer Reihe von anderen sehr wichtigen Verbindungen.

Die *Zimmtsäure* gehört zu den lückenhaften Säuren und ist ihrer Bildung wie ihren Eigenschaften nach als Phenylacrylsäure $C_6H_5 . C_3H_3O_2$ anzusehen, d. h. sie enthält blofs eine Seitenkette, die ein Wasserstoffatom des Benzols vertritt. Dieser in den aromatischen Kern eingefügte Acrylsäurerest zeigt noch alle Eigenschaften, die den Säuren der Oelsäurereihe eigenthümlich sind. Eben so wie Acrylsäure durch schmelzendes Kali in Ameisensäure und Essigsäure zerlegt wird, spaltet sich Zimmtsäure unter dem Einflusse desselben Reagens in Benzoësäure und Essigsäure; man hat:

$$\underset{\text{(Acrylsäure)}}{H . C_3H_3O_2} + 2(H_2O) = \underset{\text{(Ameisensäure)}}{H . CO_2H} + \underset{\text{(Essigsäure)}}{C_2H_4O_2} + H_2$$

$$\underset{\substack{\text{(Phenylacrylsäure)}\\\text{(Zimmtsäure)}}}{C_6H_5 . C_3H_3O_2} + 2(H_2O) = \underset{\substack{\text{(Phenylameisensäure)}\\\text{(Benzoësäure)}}}{C_6H_5 . CO_2H} + \underset{\text{(Essigsäure)}}{C_2H_4O_2} + H_2$$

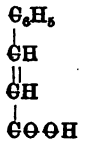
Die schönen Arbeiten von Erlenmeyer*) und von Schmitt**) haben andrerseits nachgewiesen, dafs die Zimmtsäure sich direct mit 1 Molecul Wasserstoff oder Brom verbindet, ganz auf dieselbe Weise wie die Acrylsäure. Auch andere Reactionen, die für die Zimmtsäure beobachtet wurden, sind für die Acrylsäure oder ihre Homologen be-

*) Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem. 1863, 307.

**) Schmitt, diese Annalen CXXVII, 319.

kannt und machen daher die Annahme einer derartig constituirten Seitenkette in dieser aromatischen Säure in hohem Grade wahrscheinlich. Mit dieser Annahme kann aber noch keineswegs eine den Gesetzen der Atomigkeit Rechnung tragende Constitutionsformel der Zimmtsäure mit Sicherheit gegeben werden, da die Lücken*) in der Seitenkette noch auf dreierlei Weise angeordnet sein können. Die beiden freien Affinitäten können nämlich entweder dem in den Kern eingefügten Kohlenstoffatom, oder dem mittleren Kohlenstoffatom der Seitenkette angehören, oder endlich zwischen beide vertheilt sein. Dem entsprächen folgende Formeln**) :

*) Gegen die Annahme freier Affinitäten in der Zimmtsäure hat sich vor einiger Zeit Erlenmeyer (diese Annalen CXXXVII, 351) ausgesprochen. Es würde mich zu weit führen, auf diese Frage näher einzugehen, die übrigens kürzlich von Lothar Meyer (diese Annalen CXXXIX, 282) ausführlicher erörtert worden ist. Ich erlaube mir nur für den speciellen Fall der Zimmtsäure Folgendes hinzuzufügen. Wenn man zur Erklärung der Constitution der Seitenkette dieser aromatischen Säure annimmt, dafs zwei Kohlenstoffe derselben durch je zwei ihrer Affinitäten mit einander verbunden sind, wie dieſs Erlenmeyer's Formel ausdrückt :



so sollte man glauben, dafs eine innigere Bindung der Kohlenstoffatome unter sich eine gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen ihre Trennung zur Folge haben müfste. Dem ist aber nicht so; im Gegentheile zersetzt sich die Zimmtsäure durch Wärme und Oxydationsmittel weit leichter als die Hydrozimmtsäure. Die Annahme von freien Affinitäten in der Zimmtsäure und in den Säuren der Oelsäurereihe giebt übrigens die ungezwungenste Erklärung für die Additionsfähigkeit und das häufige Auftreten von Polymerieen bei diesen lückenhaften Verbindungen. (Styrol, Distyrol, Metastyrol, Acroleïn und seine Polymere.)

**) Diese von Erlenmeyer (a. a. O.) vorgeschlagenen Formeln sind eine natürliche Folge der Annahme von Kekulé's Theorie. Die von demselben Forscher zuerst gebrauchte Schreibweise ist eine getreue Wiedergebung von Kekulé's graphischen Formeln, die den Vorzug hat, mit gewöhnlichen Lettern sich drucken zu lassen.

$$\begin{array}{lll} C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | & | \\ C = & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ CH_2 & CH - & C = \\ | & | & | \\ COOH & COOH & COOH \end{array}$$

Die letztere dieser drei Formeln scheint mir vor der Hand als die annehmbarste, und ich werde mich derselben in der Folge bedienen. Sobald die freien Affinitäten der Zimmtsäure durch Wasserstoff gesättigt sind, entsteht die Hydrozimmtsäure, der dann nothwendig folgende Constitution zukommt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 . C_3H_5O_2 \\ \text{(Phenylpropionsäure)} \\ \text{Hydrozimmtsäure.} \end{array}$$

Ich habe diese Hydrozimmtsäure als Ausgangspunkt meiner Untersuchungen genommen. Ich versuchte, durch Einwirkung von Chlor oder Brom unter wechselnden Temperaturverhältnissen isomere Substitutionsproducte zu erzeugen, die sich durch den Eintritt des Halogens in den Kern oder in die Seitenkette unterscheiden würden. Beilstein und Geitner*) war es bekanntlich so gelungen, nach Belieben Chlortoluol oder Chlorbenzyl durch Einwirkung des Chlors auf Toluol zu gewinnen. Hydrozimmtsäure wird aber durch Chlor bei gewöhnlicher Temperatur und bei 160° in anscheinend dasselbe, wenig zur Untersuchung einladende ölige Product verwandelt; bei Anwendung von Brom trat dagegen in der Hitze eine andere Reaction ein, es wurde H_2 eliminirt und Zimmtsäure gebildet nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}O_2 + 2\,Br = C_9H_8O_2 + 2\,BrH.$$

Bei Einwirkung des Broms auf Hydrozimmtsäure unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen findet Substitution statt

*) Beilstein und Geitner, diese Annalen CXXXIX, 331.

und es entstehen dadurch successive die Körper $C_9H_9BrO_2$ und $C_9H_8Br_2O_2$. Letztere Verbindung ist isomer und nicht identisch mit dem Additionsproduct von 1 Molecul Brom zu Zimmtsäure. Die Vergleichung dieser beiden Säuren führte mich zu einem genauern Studium dieser von Schmitt (a. a. O.) entdeckten Säure; über das zunächst erhaltene Resultat desselben, die Bildung zweier isomerer Bromzimmtsäuren, werde ich im Nachfolgenden berichten.

I. Ueber zwei isomere Monobromzimmtsäuren.

Meinem oben gegebenen Programm zufolge versuchte ich zunächst zwei isomere Bromsubstitutionsproducte der Phenylpropionsäure darzustellen, die sich durch den Eintritt dieses Elementes in den Kern oder die Seitenkette unterscheiden würden. Für die Einführung eines Bromatoms in die Seitenkette der Hydrozimmtsäure deutet die Theorie verschiedene Wege an. Direct würde eine solche Verbindung sich bilden durch Addition von Bromwasserstoff zu Zimmtsäure; die Versuche von Swarts*) und von Erlenmeyer**) weisen aber nach, dafs durch die Einwirkung beider Körper eine tiefer eingreifende Zersetzung der Zimmtsäure stattfindet. Da es mir auch nicht gelungen ist, in dem Bromadditionsproducte der Zimmtsäure $C_9H_8Br_2O_2$ die Hälfte des Broms durch Wasserstoff zu ersetzen, so versuchte ich aus letzterer Verbindung durch Entziehung von Bromwasserstoff eine Monobromzimmtsäure darzustellen, um diese Säure durch Addition von Wasserstoff in die gesuchte Säure umzuwandeln.

Cahours hat durch Einwirkung wässeriger Kalilauge auf Bibrombuttersäure eine Monobromcrotonsäure erhalten nach der Gleichung :

*) Swarts, diese Annalen CXXXVII, 230.
**) Erlenmeyer, diese Annalen CXXXV, 122.

$$C_9H_8Br_2O_2 = C_9H_8BrO_2 + HBr.$$

Bei Behandlung von Phenylbibrompropionsäure mit demselben Reagens tritt nach den Versuchen von A. Schmitt und von Erlenmeyer (a. a. O.) eine complicirtere Reaction ein, indem ein Theil der Säure unter Abgabe von Kohlensäure in Monobromstyrol übergeht, ein anderer ein nicht näher untersuchtes Gemenge von verschiedenen Säuren liefert. Durch Ausschluſs von Wasser, d. h. durch Anwendung weingeistiger Lösungen gelang es mir, eine glatte Abspaltung von BrH zu erzielen; es bilden sich aber dadurch merkwürdigerweise zwei isomere Säuren der Formel $C_9H_7BrO_2$, die beiden *Monobromzimmtsäuren*. Ich gebe in Folgendem die Details ihrer Darstellung.

Man siebt auf einen Teller oder eine flache Schale etwa 30 Grm. wohlgetrocknete, fein gepulverte, oder sonst fein zertheilte Zimmtsäure auf und stellt denselben in eine umgekehrte Glasglocke, in der sich ein Glas mit 35 Grm. Brom befindet; die Glocke wird mit einer matten, zum bessern Verschluſs gefetteten Glasplatte bedeckt. Nach etwa 8 Tagen ist alles Brom absorbirt; man breitet das Rohproduct an der Luft aus, um freies Brom zu verjagen; es wiegt dann in der Regel 60 Grm. und besteht aus Phenylbibrompropionsäure, die noch etwas Zimmtsäure enthält und durch geringe Mengen freien Broms gelblich gefärbt ist. Zur Darstellung gröſserer Mengen des Additionsproductes beschickt man entweder einige solche Apparate gleichzeitig, oder schichtet in einer groſsen Glasglocke einige Teller übereinander auf.

Zur Darstellung der Bromzimmtsäuren kann das so erhaltene Rohproduct unmittelbar verwendet werden; man löst 150 bis 180 Grm. desselben in wenig kochendem Alhohol und fügt dazu eine weingeistige Kalilösung in geringem Ueberschuſs portionenweise zu. Durch die hierbei stattfindende Reaction erhitzt sich die Masse zum Sieden; man überläſst

das Gemenge einige Minuten sich selbst und prefst es dann in eine grofse Menge kalten Wassers. Beim Verdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade, nach vorhergegangener Neutralisation mit Salzsäure, erhält man eine gelb gefärbte Salzmasse, die mit destillirtem Wasser ausgezogen wird; als Rückstand bleiben dabei geringe Mengen eines harzartigen Körpers, die durch Filtriren entfernt werden. Zur klaren Lösung setzt man dann unter beständigem Umrühren so lange verdünnte Salzsäure, als dadurch weifse Flocken einer krystallinischen Säure gefällt werden; sobald anstatt dieser Oeltröpfchen sich zeigen, filtrirt man den krystallinischen Niederschlag ab. Derselbe besteht wesentlich aus *α Monobromzimmtsäure*. Zum Filtrat giebt man von Neuem Salzsäure bis zu dem Punkt, wo neben den niederfallenden Oeltröpfchen sich sechsseitige Blättchen zeigen; diese ölige, bald festwerdende Fraction besteht aus einem Gemenge der beiden isomeren Säuren; man filtrirt von demselben ab und fällt aus dem Filtrat durch einen Ueberschufs von Salzsäure fast reine *β Monobromzimmtsäure*. Das Anfangs ölige Gemenge kann durch dieselbe fractionirte Fällung noch zerlegt und die so gewonnenen Säuren nach den im Folgenden zu beschreibenden Methoden noch gereinigt werden.

1) Die α Monobromzimmtsäure oder die α Phenylmonobromacrylsäure.

Zur Reinigung der nach obigen Angaben gewonnenen rohen Säure führt man dieselbe in das schwer lösliche, gut krystallisirende Ammoniaksalz über. Man löst sie zu dem Zweck in kochendem verdünntem Ammon; beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Salz in baumartig verästelten, aus platten Nadeln zusammengesetzten Gruppen aus; und nach dem Eindampfen der Mutterlauge kann noch eine gewisse Menge dieses α bromzimmtsauren Ammoniaks gewonnen werden; etwa noch beigemengte β Bromzimmtsäure bleibt in der letzten Mutterlauge, da deren Ammoniaksalz so löslich

ist, dafs es an der Luft zerfliefst. Das α bromzimmtsaure Ammoniak wird durch Umkrystallisiren gereinigt, und die Säure durch Salzsäure daraus abgeschieden.

Die *α Bromzimmtsäure* bildet, aus kochendem Wasser krystallisirt, lange glänzende vierseitige Nadeln. Dieselben sind in jedem Verhältnifs in Alkohol löslich; sie lösen sich leicht in gewöhnlichem alkoholhaltigem Aether und krystallisiren daraus in Nadeln; reiner alkoholfreier Aether löst viel geringere Quantitäten dieser Säure.

Die α Monobromzimmtsäure schmilzt zwischen 130 und 131° und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln; beim vorsichtigen Erhitzen destillirt ein grofser Theil unzersetzt; geringe Mengen dieses Bromsubstitutionsproductes werden hierbei zersetzt. Die destillirte Säure besitzt alle Eigenschaften der α Monobromzimmtsäure.

Der Analyse unterworfen gab mir diese Verbindung folgende Zahlen :

1) 0,1701 Grm. gaben 0,0521 Wasser und 0,2964 Kohlensäure.
2) 0,2078 „ „ 0,0612 „ „ 0,3604 „
3) 0,2474 „ „ 0,1998 AgBr „ 0,0019 Ag
4) 0,2294 „ „ 0,1852 AgBr „ 0,0021 Ag.

Diefs giebt auf Procente berechnet :

		berechnet	gefunden			
			1)	2)	3)	4)
C_9	108	47,58	47,53	47,29	—	—
H_7	7	3,09	3,40	3,27	—	—
Br	80	35,24	—	—	34,96	35,19
O_2	32	14,09	—	—	—	—
	227	100,00.				

Die α Bromzimmtsäure giebt schöne gut krystallisirende Salze. Ich habe die Folgenden näher untersucht.

Das *Kaliumsalz* ist leicht löslich in Wasser und Weingeist; es krystallisirt daraus in Nadeln.

Das *Ammoniaksalz* $C_9H_7BrO_2 . NH_3$ krystallisirt in platten Nadeln, die gewöhnlich zu baumartigen Gebilden vereinigt sind; es ist ziemlich leicht löslich in kochenden Wasser und Alkohol und krystallisirt beim Erkalten dieser Lösungsmittel

wieder heraus. Bei einer Brombestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung erhielt ich folgende Zahlen:

0,2460 Grm. gaben 0,1862 AgBr und 0,0011 Ag.

Hieraus berechnen sich	32,55 pC. Br.
Die Formel $C_9H_7BrO_2 . NH_3$ verlangt .	32,78 pC. Br.

Das *Baryumsalz* $(C_9H_6BrO_2)_2Ba$. Wenn man eine verdünnte warme Lösung eines Salzes der α Bromzimmtsäure mit Chlorbaryum versetzt, scheiden sich glänzende dünne rhombische Blättchen des Barytsalzes ab. Zur Reinigung desselben genügt eine Krystallisation aus heifsem Wasser; das Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Da das Barytsalz der später zu beschreibenden β Bromzimmtsäure an der Luft zerfliefslich und in Alkohol leicht löslich ist, so können die verschiedenen Eigenschaften dieser Salze als Unterscheidungsmittel für die isomeren Säuren dienen. Das α monobromzimmtsaure Baryum enthält kein Krystallwasser und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3775 Grm. Substanz gaben 0,1500 $BaSO_4$;

diefs entspricht	23,36 pC. Ba,
für $(C_9H_6BrO_2)_2Ba$ berechnen sich . .	23,26 pC. Ba.

Das *Zinksalz*, erhalten durch Vermischen heifser Lösungen von α bromzimmtsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Zink, bildet schön krystallisirte Blättchen, die in heifsem Wasser ziemlich löslich sind.

Das *Cadmiumsalz*, analog dem vorigen dargestellt, wurde in grofsen platten glänzenden Prismen erhalten.

Das *Bleisalz*, beinahe unlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus kochendem Wasser in äufserst dünnen rhombischen Blättchen.

Das *Silbersalz*, $C_9H_6BrO_2 . Ag$. Durch Zusatz von Silbernitrat zu den löslichen Salzen der α Bromzimmtsäure fällt ein weifses Pulver nieder. Dasselbe kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden, und setzt sich daraus in glänzenden Blättchen ab, die sich am Lichte etwas bräunen. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung dieses Salzes.

1) 0,3376 Grm. Substanz gaben 0,1875 AgBr.
2) 0,4298 „ „ „ 0,1391 Ag *).
3) 0,3115 „ „ „ 0,1728 AgBr und 0,0013 Ag.
4) 0,3178 „ „ „ 0,1761 AgBr und 0,0015 Ag.

Diese Ziffern entsprechen :

	berechnet		1)	2)	3)	4)
C_9	108	32,33	—	—	—	—
H_8	6	1,80	—	—	—	—
Br	80	23,96	—	—	23,90	23,96
Ag	108	32,33	31,90	32,36	—	—
O_2	32	9,58	—	—	—	—
	334	100,00.				

Beim Erhitzen dieses Silbersalzes mit Wasser in einem geschlossenen Rohre auf 150° zersetzt es sich in freie Säure, an ihren Eigenschaften leicht erkennbar, und in ein basisches Salz, das in verdünnter Salpetersäure vollkommen löslich ist. Keine Spur Bromsilber hatte sich gebildet.

Die α Bromzimmtsäure absorbirt leicht Bromdämpfe und bildet dadurch ein Additionsproduct, voraussichtlich die α Phenylbrompropionsäure; diese Säure krystallisirt aus ihrer alkoholischen Lösung beim Vermischen mit Wasser in kleinen flachen Nadeln; bei langsamem Erkalten verdünnter Lösungen in schwachem Weingeist in glänzenden vierseitigen Nadeln, die bei 132° schmelzen. Beim Kochen der in Wasser suspendirten Säure entweicht mit den Wasserdämpfen ein stark riechendes Oel; beim Erkalten der Flüssigkeit setzen sich darin perlmutterglänzende Blättchen ab.

Bei Behandlung der in Wasser zertheilten α Bromzimmtsäure mit Natriumamalgam bildet sich Hydrozimmtsäure nach der Gleichung :

$$C_9H_7BrO_2 + H_4 = C_9H_{10}O_2 + HBr.$$

*) Beim Glühen der Silbersalze dieser bromhaltigen Säuren entsteht ein Gemenge von Bromsilber und metallischem Silber; da letzteres von der geschmolzenen Masse eingehüllt sich nur schwer oxydiren läfst, so wurde durch längeres Glühen in Wasserstoff reducirt und das metallische Silber gewogen.

2) Die β Monobromzimmtsäure oder die β Phenylmonobromacrylsäure.

Die nach dem oben angegebenen Verfahren erhaltene β Bromzimmtsäure enthält noch geringe Mengen der sie begleitenden isomeren Säure. Die einfachste Reinigungsmethode besteht darin, die rohe Säure in einem Alkali zu lösen und durch Salzsäure schwach anzusäuern; sämmtliche α Monobromzimmtsäure wird dadurch gefällt, uud aus der davon abfiltrirten Lösung kann durch eine Säure die reine β Bromzimmtsäure niedergeschlagen werden. Die so erhaltene Säure ist ein schneeweifses leichtes Pulver, das aus kleinen sechsseitigen Blättchen besteht. Die Säure ist leicht löslich in kochendem Wasser; aus der heifs gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein grofser Theil in grofsen sechsseitigen platten Krystallen ab; aus Aether krystallisirt bildet sie grofse wohlausgebildete dicke Prismen; dieselben zeigen grofse Löslichkeit in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Die β Monobromzimmtsäure schmilzt bei 120°; beim Erkalten der geschmolzenen Masse entstehen darin dieselben Prismen, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung sich bilden. Beim stärkeren Erhitzen der geschmolzenen Säure destillirt dieselbe in Oeltropfen, die beim Erkalten zu *Nadeln* erstarren; *die β Bromzimmtsäure hat sich in die isomere α Säure durch einfache Destillation umgewandelt.* Die so gebildete α Bromzimmtsäure wurde in das charakteristische schwerlösliche Ammoniaksalz verwandelt und aus diesem die krystallisirten Baryt-, Blei- und Silbersalze erhalten; durch diese Salze und die bei 130° schmelzende freie Säure wurde ihre Identität mit der oben beschriebenen α Bromzimmtsäure erkannt. Auch beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird die β Säure in ihre Isomere übergeführt; in wässeriger Lösung findet dieselbe Umwandlung erst bei 150° statt.

Beim Erhitzen einer Lösung der β Bromzimmtsäure in verdünnter Kalilauge auf 180° (in zugeschmolzenen Röhren) wird die Säure in Kohlensäure und ein bromfreies Oel zerlegt, das bei circa 160° siedete. Vielleicht findet diese Zersetzung nach den Gleichungen :

$$C_9H_7BrO_2 = C_8H_7Br + CO_2$$

und

$$C_8H_7Br + KaHO = C_8H_8O + KaBr$$

statt. Ich hoffe, durch Anwendung gröfserer Mengen mit Sicherheit über diese Zersetzung berichten zu können.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten β Bromzimmtsäure führte zu folgenden Resultaten :

1) 0,2418 Grm. Substanz gaben 0,1996 AgBr und 0,0018 Ag
2) 0,2200 „ „ „ 0,1806 AgBr „ 0,0011 Ag
3) 0,2408 „ „ „ 0,1966 AgBr „ 0,0010 Ag
4) 0,1560 „ „ „ 0,0458 H_2O „ 0,2739 CO_2
5) 0,2572 „ „ „ 0,0734 H_2O „ 0,4477 CO_2.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden				
			1)	2)	3)	4)	5)
C_9	108	47,58	—	—	—	47,86	47,45
H_7	7	3,09	—	—	—	3,26	3,17
Br	80	35,24	35,56	35,29	35,05	—	—
O_2	32	14,09	—	—	—	—	—
	227	100,00.					

Diese Analysen bestätigen die Reinheit der angewendeten Substanz.

Die Salze der β Bromzimmtsäure sind gänzlich verschieden von denen der α Säure; weder in ihrem äufsern Ansehen noch in ihren Eigenschaften haben dieselben entfernte Aehnlichkeit mit ihren isomeren Verbindungen.

Das *Kaliumsalz* bildet, durch Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhalten, feine, sehr zerfliefsliche und auch in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Die Kaliumbestimmung gab folgendes Resultat :

0,4940 Grm. Substanz gaben 0,1690 Ka_2SO_4.
Dieſs entspricht . . . . . 15,38 pC. Ka.
Für die Formel $C_9H_6BrO_2Ka$ berechnen sich 15,78 pC. Ka.

Das *Baryumsalz* krystallisirt in zerfliefslichen Nadeln.

Das *Bleisalz* konnte nicht krystallisirt erhalten werden; es bildet einen in kaltem Wasser unlöslichen käsigen Niederschlag, der beim Erhitzen unter der Flüssigkeit schmilzt und sich in eine harzige Masse verwandelt.

Das *Silbersalz*, $C_9H_6BrO_2.Ag$, ist ziemlich löslich in kaltem Wasser; es fällt als weifser käsiger Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von Silbernitrat mit einem Salz der β Bromzimmtsäure; beim längeren Stehen in der Flüssigkeit verwandelt sich derselbe in kugelige krystallinische Warzen. Dieselben gaben bei der Analyse :

0,3572 Grm. Substanz gaben 0,1189 Ag,
woraus sich berechnen . . . . . 33,27 pC. Ag.
Die Formel $C_9H_6BrO_2.Ag$ verlangt . 33,33 pC. Ag.

Dieses Silbersalz ist sehr wenig beständig, da es sich schon in kochendem Wasser zersetzt, daher aus dieser Flüssigkeit auch nicht krystallisirt werden kann.

In einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° erhitzt zerfällt es in freie Säure und ein basisches Salz. Bei 170° findet eine vollständige Zersetzung statt; hierbei treten α Bromzimmtsäure, Kohlensäure, Bromsilber und ein nicht näher untersuchtes aromatisches Oel auf.

Die β Bromzimmtsäure addirt sich, wie die mit ihr isomere Säure, mit Brom; sie bildet dadurch voraussichtlich eine Tribromhydrozimmtsäure; wenn man die gepulverte trockene Säure in eine Bromatmosphäre bringt, schmilzt sie in Folge der Absorption, wird aber nach beendigter Reaction nach einigen Tagen wieder krystallinisch fest. Die so erhaltene Säure verhält sich ganz verschieden von der isomeren, aus α Bromzimmtsäure gewonnenen oben beschriebenen Säure;

in Weingeist gelöst fällt auf Zusatz von Wasser eine ölförmige Säure nieder, die nach dem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure fest wurde und dann bei 45 bis 48° schmilzt. Die Säure zersetzt sich mit kochendem Wasser, liefert aber dabei ein anders riechendes flüchtiges Oel, wie die α Tribromsäure; auch wird die nach dem Erkalten sich ausscheidende Säure nicht fest, sondern setzt sich in Form von Oeltropfen ab.

Der entstehende Wasserstoff aus Natriumamalgam führt die β Bromzimmtsäure in Hydrozimmtsäure über.

3) Constitution und Bildungsweisen der beiden Bromzimmtsäuren.

Ueber die Verschiedenheit der im Vorhergehenden beschriebenen Säuren bei gleicher Zusammensetzung kann nach Vergleichung ihrer Eigenschaften kein Zweifel mehr bestehen.

Die freien Säuren sind schon in ihrer Krystallform vollständig von einander unterschieden; aus Wasser krystallisirt die eine Säure in langen Nadeln, die andere in sechsseitigen Tafeln; aus der ätherischen Lösung scheidet sich die α Bromzimmtsäure in aus Nadeln gebildeten Gruppen ab, während die isomere Verbindung grofse, isolirte prismatische Krystalle giebt; die entsprechenden Salze sind durchweg, sowohl was Löslichkeit wie physikalische Eigenschaften anbetrifft, verschieden; die Bromadditionsproducte der isomeren Bromzimmtsäuren zeigen endlich eine bedeutende Schmelzpunktsdifferenz, sowie verschiedenes Verhalten gegen gewisse Reagentien. Die Bildung zweier isomeren Säuren aus der additionellen Verbindung von Brom mit Zimmtsäure könnte der Vermuthung Raum geben, dafs schon dieses letztere Product ein Gemenge zweier isomerer Säuren sein möge; ich habe aber blofs die eine Phenylbibrompropionsäure in demselben nachweisen können.

Die Beobachtung, dafs durch Verlust eines Theils ihrer Elemente aus *einer* Säure zwei isomere entstehen, ist nicht ohne Analogie; ich erinnere hier blofs an die Bildung der *Fumar-* und *Maleïnsäure* durch Destillation der Aepfelsäure. Auf dieselbe Weise, wie sich durch Verlust von HBr aus der Phenylbibrompropionsäure die beiden isomeren Bromzimmtsäuren bilden, zerfällt Aepfelsäure in Fumarsäure und Maleïnsäure, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{(Aepfelsäure)}}{C_4H_6O_5} = \underset{\substack{\text{(Fumarsäure;}\\ \text{Maleïnsäure).}}}{C_4H_4O_4} + H_2O$$

Wie sich durch Erhitzen im geschlossenen Rohr und Destillation die β Bromzimmtsäure in die α Säure überführen läfst, so erhält man unter denselben Bedingungen aus der *Fumarsäure* Maleïnsäure, und diese Analogie läfst sich selbst für die Derivate dieser vier Säuren noch verfolgen.

Die Thatsache der Bildung zweier isomerer Säuren aus der Phenylbibrompropionsäure durch Verlust von HBr läfst sich übrigens sehr leicht interpretiren. Die das Molecul Bromwasserstoff bildenden Atome Br und H treten an verschiedenen Stellen der ursprünglichen Verbindung heraus; vielleicht in der Weise, wie es die folgenden Formeln versinnlichen:

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
|	|	|
C-H-H	C-H-A	C-A-H
|	|	|
C-Br-Br	C-A-Br	C-Br-A
|	|	|
COOH	COOH	COOH
Phenylbibrompropionsäure	α Bromzimmtsäure	β Bromzimmtsäure,

wobei mit A die freien Kohlenstoffaffinitäten bezeichnet sind. Setzt man an die Stelle derselben H und ersetzt auch Br durch H, so erhält man dieselbe Hydrozimmtsäure, wie es das Experiment bei beiden Säuren ergeben hat.

II. Ueber die Einwirkung des Broms auf die Hydrozimmtsäure oder Phenylpropionsäure.

Wie schon zu Anfang dieser Abhandlung erwähnt wurde, kann Brom in verschiedener Weise die Hydrozimmtsäure

zersetzen; je nach den in Wirkung tretenden Mengen und der Temperatur, in der die beiden Körper zusammentreffen, bilden sich Substitutionsproducte der Hydrozimmtsäure, oder es wird der letzteren Wasserstoff entzogen und sie dadurch in Zimmtsäure zurückgeführt.

1) *Die Monobromphenylpropionsäure*, $C_9H_9BrO_2$.

Diese Säure wird erhalten, wenn man zu trockner, in einem Kolben befindlicher Hydrozimmtsäure Brom tropfenweise zufliefsen läfst, in den von der Gleichung :

$$C_9H_{10}O_2 + 2\,Br = C_9H_9BrO_2 + HBr$$

verlangten Mengen. Zur Beförderung der Reaction wird öfters umgeschüttelt und gegen Ende der Reaction im Wasserbade schwach erwärmt. Nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs wird die Masse mit Wasser gewaschen, dann unter Wasser geschmolzen und mit etwas schwefliger Säure zur Entfernung des freien Broms behandelt. Man reinigt den so erhaltenen Krystallkuchen durch wiederholte Krystallisationen aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser, oder durch eine Destillation im Vacuum.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Bromhydrozimmtsäure in platten, dünnen, perlmutterglänzenden Nadeln, die grofse Aehnlichkeit mit aus Wasser krystallisirter Benzoësäure haben; sie ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, und krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten in Nadeln oder gut ausgebildeten Prismen. Auch in kochendem Wasser ist die Säure in geringer Menge löslich, und scheidet sich beim Erkalten in sehr dünnen perlmutterglänzenden Krystallblättchen daraus wieder ab.

Die reine einfach-gebromte Hydrozimmtsäure schmilzt bei 136°; sie kann im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirt werden; für circa 30^{mm} Druck wurde ihr Siedepunkt zu 250° gefunden. Ihre Analyse gab die folgenden Ziffern :

1) 0,2468 Grm. Substanz gaben 0,1986 AgBr u. 0,0010 Ag.
2) 0,2502 „ „ „ 0,2002 AgBr „ 0,0017 Ag.
3) 0,1786 „ „ „ 0,3080 CO_2 „ 0,0668 H_2O.
4) 0,3747 „ „ „ 0,6431 CO_2 „ 0,1302 H_2O.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich :

	berechnet		gefunden			
			1)	2)	3)	4)
C_9	108	47,15	—	—	47,01	46,78
H_9	9	3,94	—	—	4,15	3,86
Br	80	34,94	34,38	34,55	—	—
O_2	32	13,97	—	—	—	—
	229	100,00.				

Von den Salzen der Monobromphenylpropionsäure wurde das Baryum- und das Silbersalz dargestellt und analysirt.

Das *Baryumsalz*, $(C_9H_8BrO_2)_2Ba$, wurde durch Auflösen der freien Säure in Barytwasser, Fällen des Ueberschusses der Base durch Kohlensäure und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit über Schwefelsäure im Vacuum erhalten. Es krystallisirt so in zu kleinen Wärzchen vereinigten mikroscopischen Prismen. Das bei 100° getrocknete Salz gab bei einer Barytbestimmung folgendes Resultat :

0,6022 Grm. Substanz gaben 0,2360 $BaSO_4$.
Hieraus berechnen sich . . . . . 23,03 pC. Ba.
Die Formel $(C_9H_8BrO_2)_2Ba$ verlangt . . 23,10 pC. Ba.

Das *Silbersalz*, $C_9H_8BrO_2Ag$, durch doppelte Zersetzung der betreffenden Salze bereitet, bildet einen weifsen käsigen Niederschlag, der in der Flüssigkeit, in der er entstanden, zwar dichter wird, aber keine krystallinische Form zeigt; in kochendem Wasser ist er etwas löslich und scheidet sich beim Erkalten in amorphen Flocken wieder ab. Nach dem Trocknen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure wurde das Salz analysirt.

0,4171 Grm. Substanz gaben 0,1337 Ag.

Dieſs entspricht . . . . . 32,06 pC. Ag.
Die Formel $C_9H_8BrO_2Ag$ verlangt . . 32,14 pC. Ag.

Wenn man dieses Silbersalz mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt, so erleidet es keine Veränderung; erst bei 170 bis 180° scheidet sich Bromsilber ab. In der Flüssigkeit finden sich dann freie unveränderte Säure und wie es scheint zwei verschiedene Silbersalze; man könnte die folgenden Zersetzungen erwarten :

$$C_9H_8BrO_2Ag + H_2O = C_9H_{10}O_3 + AgBr$$

und

$$C_9H_8BrO_2Ag = C_9H_8O_2 + AgBr.$$

Ich suchte letztere Gleichung durch trockene Destillation des Silbersalzes zu verwirklichen; es bleibt dabei zwar in der Retorte Bromsilber, in dem öligen Destillate konnte aber keine Zimmtsäure, oder eine andere krystallisirbare Säure nachgewiesen werden; es schien eine tiefere Zersetzung unter Abgabe von Kohlensäure eingetreten zu sein.

2) *Die Bibromphenylpropionsäure*, $C_9H_8Br_2O_2$.

Eine Säure dieser Zusammensetzung ist von A. Schmitt und von Erlenmeyer durch Addition von Brom zu Zimmtsäure erhalten worden. Es war interessant festzustellen, ob durch Einwirkung des Broms auf Hydrozimmtsäure eine mit diesem Additionsproduct identische oder blofs isomere Säure entstehen würde. Meinen Versuchen zufolge scheint sich die letztere Möglichkeit zu bestätigen.

Die bigebromte Hydrozimmtsäure wird durch Einwirkung zweier Molecule Brom auf Hydrozimmtsäure erhalten. Man läfst das Brom tropfenweise zur trockenen Säure fliefsen und beendigt die von selbst eintretende Reaction durch Erhitzen im Wasserbade; das gelblich gefärbte, halbflüssige, harzartige Product wird mit Wasser und schwefliger Säure gewaschen und über Aetzkalk getrocknet; es erstarrt hierdurch

nach einiger Zeit zu einer schmierigen Krystallmasse. Versuche, dieselbe durch Krystallisation aus Aether, Schwefelkohlenstoff oder Benzol in eine zur Analyse geeignetere Form zu bringen, blieben erfolglos. In Alkohol ist diese Säure sehr löslich; bei Zusatz von Wasser fällt dieselbe in Form von Oeltropfen wieder aus, die in der Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen während der Wintermonate nicht fest wurden. Dieses Substitutionsproduct, welches von der durch Schmitt dargestellten Säure durch diese Eigenschaften sich wesentlich unterscheidet, zeigt in seinem chemischen Verhalten eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dieser Phenylbibrompropionsäure. Durch kochendes Wasser wird es, letzterer Verbindung analog, zum Theil in Kohlensäure und ein anders riechendes neutrales bromhaltiges Oel zerlegt, zum anderen Theil in eine ölförmige Säure zersetzt. Eine weingeistige Kalilösung scheidet beim Vermischen mit der Lösung der bigebromten Säure in Alkohol unter Erwärmen Bromkalium ab; in der Flüssigkeit ist das Kalisalz einer öligen Bromzimmtsäure.

Dieselbe zweifach-gebromte Hydrozimmtsäure konnte auch durch Bromirung des oben beschriebenen ersten Substitutionsproducts der Hydrozimmtsäure erhalten werden.

Ueber die atomistische Constitution der so eben beschriebenen Bromsubstitutionsproducte der Zimmtsäure kann man sich nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen keine bestimmte Ansicht bilden. Es scheint indefs, dafs bei der zuerst beschriebenen Säure das Bromatom in den Benzolkern eingetreten ist, da ihr Silbersalz bei 150° noch keine Zersetzung zeigt; ich hoffe durch Oxydation der Säure nicht nur diese Frage entscheiden, sondern auch aus den Eigenschaften der eventuell zu erhaltenden Brombenzoësäure über „den chemischen Ort“ des eingetretenen Bromatoms Schlüsse ziehen zu können.

Aus der eben besprochenen Säure, wie auch aus der Phenylpropionsäure direct, läfst sich durch Behandeln mit Brom die zweifach-bromirte Säure gewinnen; der leichteren Zersetzbarkeit dieser Verbindung zufolge scheint das zweite Bromatom einen der vier Wasserstoffe der Seitenkette zu vertreten; die Säure wäre dieser Auffassung nach als *Monobromphenylmonobrompropionsäure* zu bezeichnen; durch die weitere Untersuchung dieser Säure hoffe ich über die relative Stellung der in der Haupt- und Seitenkette befindlichen Bromatome Aufschlufs geben zu können.

3) *Ueber die Umwandlung der Hydrozimmtsäure in Zimmtsäure.*

Durch Einwirkung des Broms auf Hydrozimmtsäure bei erhöhter Temperatur hoffte ich eine der so eben beschriebenen Monobromphenylpropionsäure isomere Säure zu erhalten. Ich habe den Versuch in folgender Weise angestellt:

In einem auf 160° erhitzten Oelbade befand sich ein kleiner, aber sehr langhalsiger Kolben, der 30 Grm. Hydrozimmtsäure enthielt. Derselbe war durch einen Kork mit doppelter Bohrung verschlossen und zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren eingefügt; die eine derselben, zum Zuleiten der Bromdämpfe dienend, tauchte unter die geschmolzene Säure, die zweite kürzere liefs die gebildete Bromwasserstoffsäure entweichen. Nachdem mittelst eines trockenen Luftstroms ein Molecul (35 Grm.) Brom durch den Apparat geführt worden war, wurde die Operation unterbrochen. Der Inhalt des Ballons wurde in kochendem Alkohol gelöst und die beim Erkalten dieser Lösung erhaltenen Krystalle aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Die so erhaltenen kleinen Prismen erwiesen sich als bromfrei; eine Analyse derselben ergab:

0,1650 Grm. Substanz gaben 0,4376 CO_2 und 0,0812 H_2O.

Hieraus berechnet sich :

		berechnet	gefunden
C_9	108	72,97	72,33
H_8	8	5,41	5,47
O_2	32	21,62	—
	148	100,00.	

Diese Säure hat demnach die Zusammensetzung der Zimmtsäure; die physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben beweisen ihre Identität mit letzterer Verbindung.

Der Schmelzpunkt der aus Hydrozimmtsäure gewonnenen Säure wurde bei 133° gefunden; reine Zimmtsäure zeigte in demselben Bade den Schmelzpunkt 133 bis 134°. Ein Theil der nämlichen Säure wurde in das Barytsalz verwandelt, das in allen Eigenschaften mit zimmtsaurem Baryt übereinstimmte. Eine Baryumbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes ergab :

0,4722 Grm. Substanz gaben 0,2545 $BaSO_4$.

Aus dieser Bestimmung ergeben sich 31,66 pC. Ba.

Die Formel $(C_9H_7O_2)_2Ba$ verlangt 31,88 pC. Ba.

Auch das Additionsproduct mit Brom, in welches ein anderer Theil der Säure übergeführt wurde, erwies sich in allen Punkten mit der bekannten Phenylbibrompropionsäure identisch.

Diese Ueberführung der Hydrozimmtsäure in Zimmtsäure durch Einwirkung des Broms bei erhöhter Temperatur läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$C_9H_{10}O_2 + 2\,Br = C_9H_8O_2 + 2\,BrH.$$

Gent, März 1867.

Ueber die Umwandlung der einfach-gebromten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} in die Ketone der Fettsäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt;

von *Eduard Linnemann.*

In einer früheren Mittheilung über eine neue Synthese des Acetons *) erwähnte ich des Umstandes, dafs, sowohl das Monobrom- als auch das Monochlorpropylen beim Behandeln mit essigsaurem Quecksilberoxyd Aceton erzeugen.

Ich habe diese Umsetzung zum Gegenstande einer neuen Untersuchung gemacht und dabei die Versuche auf das einfach-gebromte Aethylen, Propylen und Amylen ausgedehnt.

Im Allgemeinen läfst sich sagen, dafs, neben der Umwandlung der genannten gebromten Kohlenwasserstoffe in Ketone von gleichem Kohlenstoffgehalt, das leicht reducirbare Quecksilbersalz eine Oxydation herbeiführt, bei der merkwürdigerweise bei allen drei Kohlenwasserstoffen fast nur Essigsäure erzeugt wird. Die Menge des gebildeten Ketons, im Allgemeinen sehr gering, erscheint dabei in dem Mafse noch geringer, als die Concentration des Oxydationsmittels beträchtlicher ist.

Das Monobromäthylen wird nur in Essigsäure übergeführt; hierbei bildet sich wohl zuerst Aldehyd, denn der Geruch dieser Substanz war stets deutlich zu beobachten, wenn ihre Menge auch nur so gering war, dafs nur in einem Falle an den flüchtigsten Theilen des Productes eine deutliche reducirende Eigenschaft beobachtet werden konnte. Das deutlich nach Aldehyd riechende erste Destillat schied

*) Diese Annalen CXXXVIII, 125.

in diesem Falle aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber ab. Erhitzte man beispielsweise 60 Grm. Monobromäthylen, 10 Grm. Wasser und Eisessig bis zur Lösung des Bromürs mit 130 Grm. trockenem essigsaurem Quecksilberoxyd in geschlossenen Röhren im Wasserbade, so hatten sich schon nach 10 bis 15 Minuten grofse Mengen von gelblichweifsem basischem Bromquecksilber gebildet. Der Inhalt der Röhren roch stark nach Aldehyd, aber es war noch sehr viel gebromtes Aethylen unzersetzt. Erst nach fünfstündigem Erhitzen war dieses vollkommen verschwunden. Jetzt enthielten die Röhren einen graubraun gefärbten Bodensatz und eine braune Flüssigkeit. Der Bodensatz enthielt freies Quecksilber, brom- und essigsäurehaltiges Quecksilberoxydulsalz. Während der Einwirkung hatte sich eine kleine Menge Gas gebildet, sonst konnte aufser Essigsäure keine andere Säure oder neutrale ätherartige Substanz aufgefunden werden. Dafs die Menge der nach der Reaction vorhandenen Essigsäure gröfser als die der ursprünglich hinzugegebenen Essigsäure war, wurde durch einen eigenen Versuch festgestellt.

Der Bildung des Acetons bei Einwirkung von Monobrompropylen auf essigsaures Quecksilberoxyd habe ich bereits früher erwähnt. Ich lasse hier einige Einzelheiten nachfolgen. Die Menge des erhaltenen Ketons war im Vergleiche mit der umgewandelten Menge von Monobrompropylen sehr gering. So wurden z. B. aus 110 Grm. C_3H_5Br nur 7,9 Grm. Aceton erhalten, während die Rechnung 52 Grm. Aceton erwarten läfst, falls alles Monobrompropylen vollständig in Aceton umgewandelt würde. Das Verhältnifs der auf einander wirkenden Substanzen war in dem vorliegenden Falle folgendes : Jede Röhre enthielt : 10 Grm. C_3H_5Br, 40 Grm. HgO, 65,7 Grm. Eisessig und 20 Grm. Wasser. Das Quecksilberoxyd war unter Erwärmen zuvor in der Säure gelöst worden. Nach dreistündigem Erhitzen im Wasserbade

war fast aller gebromter Kohlenwasserstoff verschwunden, und es hatte sich eine gelblichweifse basische Verbindung von Bromquecksilber mit Quecksilber-Oxydul- und -Oxydsalz abgesetzt. Freies Quecksilber konnte nicht beobachtet werden. Durch Destillation des Röhreninhaltes wurde das Aceton neben etwas unzersetztem Monobrompropylen und verdünnter Essigsäure als das Flüchtigste gewonnen. Durch Wasser liefs sich der gebromte Kohlenwasserstoff abscheiden, das Aceton sodann durch Sättigen der resultirenden sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und Destillation im entwässerten Zustande erhalten und zur weiteren Reinigung an saures schwefligsaures Natron binden. Aus der erhaltenen krystallisirten Doppelverbindung wurde eine kleine Menge Aceton im reinen Zustande abgeschieden.

Das so erhaltene Keton besafs alle Eigenschaften des gewöhnlichen Acetons. Es ging vollständig bei 56 bis 57° C. über. Das spec. Gewicht wurde bei + 15° C. zu 0,790 gefunden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Acetons:

0,2325 Grm. gaben 0,5275 CO_2 und 0,2215 HO.

	berechnet	gefunden
C	62,07	61,87
H	10,34	10,58.

Trotz der sorgfältigsten Untersuchung gelang es mir nicht, aufser Essigsäure neben Aceton noch eine andere organische Substanz aufzufinden. Dafs sich aus dem Monobromäthylen neben Aceton Essigsäure bildet, liefs sich insofern nachweisen, als die relative Menge der Säure nach der Reaction gewachsen ist. Bei einem kleinen Versuche wurden 8 Grm. Bromäthylen durch eine auf ihren Quecksilber- und Essigsäuregehalt genau geprüfte Flüssigkeit unter den früher erwähnten Bedingungen und gegenseitigen Gewichtsverhältnissen der Substanzen zersetzt. Nach beendeter Einwirkung wurden 0,40 Grm. Aceton erhalten und 0,55 Grm.

unzersetztes Bromäthylen. Aus dem säurehaltigen Bodensalz der Quecksilbersalze wurde die Säure durch Schwefelwasserstoff vollständig in Freiheit gesetzt, der Schwefelwasserstoff vorsichtig aus der Flüssigkeit entfernt und die Säure der Gesammtflüssigkeitsmenge mit Kali titrirt. Die Gesammtflüssigkeit verlangte 46,64 Grm. Kali zur Neutralisation; rechnet man hiervon 40,73 Grm. KaO für die 52,00 Grm. ursprünglicher Essigsäure, 2,89 Grm. KaO für die aus dem zersetzten Bromäthylen stammende Bromwasserstoffsäure, so bleiben ungefähr 3,02 Kali übrig, welche einer Production von 5,40 Grm. Essigsäure entsprechen. Nehmen wir an, die zersetzten 7,45 Grm. Bromäthylen hätten aufser 0,4 Grm. Aceton nur Essigsäure geliefert, so würden 6,89 Grm. Essigsäure verlangt.

Ich lasse nun die Beschreibung der Resultate, welche ich mit dem Monobromamylen erzielt habe, hier folgen.

Das Amylen, welches zur Darstellung des Monobromamylens diente, war auf nachfolgende empfehlenswerthe Weise erhalten. In einer vier Pfund haltenden Retorte wurden 500 Grm. körnig-krystallinisch erstarrtes Chlorzink unter Erwärmen und Umschütteln in 200 Grm. käuflichem Amylalkohol gelöst. Man destillirte bei guter Kühlung langsam unter Vorsicht, dafs kein Steigen stattfindet, welches zuweilen sowohl am Anfange, als auch am Ende der Operation in einem hohen Grade beobachtet wurde, bis $^2/_3$ Volumtheile des ursprünglichen Alkohols übergegangen sind. Läfst man den Retorteninhalt nun erkalten und giefst das braungefärbte dicke Oel von dem erstarrten Chlorzink ab, so kann man dieses abermals in 200 Grm. Amylalkohol lösen, und auf diese Weise bei gleicher Ausbeute an Amylen dasselbe Chlorzink drei- bis viermal benutzen. Aus dem erhaltenen Destillate wurden die Kohlenwasserstoffe in bekannter Weise abgeschieden. Erwähnt sei hier nur, dafs ich nach mehreren Destillationen die nachfolgenden Fractionen trennte: eine

Fraction bei 29 bis 30° C., eine von 30 bis 33° C., eine die Hauptmenge betragende Fraction bei 33 bis 45° C., und eine Fraction bei 45 bis 70° C. Die Fractionen 29 bis 30° und 30 bis 33° C. enthielten noch viel Amylen, welches nach der Vereinigung mit Brom leicht von den diesen Fractionen beigemischten flüchtigen Kohlenwasserstoffen getrennt werden konnte. Die Fraction 45 bis 70° C. wurde nicht verarbeitet.

Das Amylenbromid, welches durch Zufliefsenlassen von Brom durch einen Capillarheber zu dem mit Eis gekühlten Amylen erhalten wurde, wurde trotz der theilweisen Zersetzung, welche es bei der Destillation erleidet, durch dreimaliges Fractioniren von den niedriger und höher siedenden Beimengungen befreit. So wurde das Amylenbromid in drei Fractionen erhalten, nämlich ein bei 150 bis 170° C. siedendes, ein bei 170 bis 175° C. siedendes, und ein bei 175 bis 180° C. übergehendes Amylenbromid.

Diese Fractionen wurden, jede für sich gesondert, durch Behandeln mit weingeistigem Kali in Monobromamylen übergeführt. Das bei 150 bis 170° C. siedende Amylenbromid gab ein zwischen 110 und 120° C. übergehendes, das bei 170 bis 175° C. siedende Amylenbromid ein bei 115 bis 120° C. übergehendes Product, dessen Hauptmenge bei 115 bis 117° C. destillirte, und das bei 175 bis 180° C. übergehende Amylenbromid ein zwischen 115 und 120° C. übergehendes Monobromamylen, dessen Hauptmenge bei 117 bis 118° destillirte. Nach wiederholter Destillation konnte dann auch aus dem niedriger siedenden Monobromamylen der gröfsere Theil als bei 117 bis 118° C. übergehend erhalten werden, so dafs diese Temperatur als die Siedetemperatur des Monobromamylens genommen werden darf. Das spec. Gewicht des so siedenden gebromten Amylens fand ich bei + 19° C. zu 1,22.

Ungefähr 66 Grm. des reinen Monobromamylens liefs ich auf essigsaures Quecksilberoxyd einwirken. Das gegenseitige

Verhältnifs der Substanzen war folgendes : 1 Theil des gebromten Kohlenwasserstoffs, 3,4 Thl. Quecksilberoxyd, 4 Thl. Eisessig, und die Menge Wasser, welche erforderlich war, um das Oxyd beim Erwärmen in der Säure aufzulösen. Nachdem man 42 Stunden im Wasserbade erhitzt hatte, war der gebromte Kohlenwasserstoff ziemlich vollständig verschwunden. Beim Oeffnen der Röhren entwich etwas Gas; der Inhalt bestand aus einer braun gefärbten Flüssigkeit und aus einem braungelben Bodensatze, in welchem deutlich freies Quecksilber bemerkt wurde. Alles zusammen wurde der Destillation unterworfen, und ungefähr der vierte Theil des Flüssigen abgezogen. Das saure Destillat wurde mit Kali neutralisirt und das Flüchtigste abdestillirt. Hierbei wurde im Destillate eine aufschwimmende Flüssigkeit erhalten, welche sich aber beim Schütteln in der unterstehenden wässerigen Flüssigkeit bis auf etwas unzersetztes Monobromamylen, welches zu Boden sank und abgesondert wurde, löste. Auf Zusatz von mehr Wasser, welches sich Anfangs noch mit der Flüssigkeit mischte, schied sich eine leichte, oben aufschwimmende Flüssigkeit ab*), deren Volum bei weiterem Schütteln mit Wasser nur sehr unbedeutend verringert wurde.

Diese Flüssigkeit stellt das aus Monobromamylen erhaltene Keton dar. Ihre Menge war sehr gering und betrug nicht ganz 4 Grm.

Das Keton stellt eine farblose, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende und in demselben nur wenig lösliche Flüssigkeit von angenehm obstähnlichem Geruche dar. Bei der Destillation ging die entwässerte Flüssigkeit zwischen

*) Hierbei hatte das Wasser Aethylalkohol aufgenommen, wie ich mich durch einen eigenen Versuch überzeugt habe. Dieser Aethylalkohol stammt wohl nur von dem Monobromamylen her, welchem er, von dessen Darstellung aus Amylenbromid und weingeistigem Kali her, noch beigemengt war.

90 und 100° über. Sie wurde in zwei ziemlich gleich viel betragende Fractionen zerlegt, nämlich in einen bei 90 bis 95° C., und in einen bei 95 bis 100° C. siedenden Theil. Keiner dieser beiden Antheile des Ketons vermag sich beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron mit diesem Salze zu vereinigen. Die Analyse dieses Productes ergab folgende Resultate:

Fraction 90 bis 95° C.:

0,1385 Grm. Substanz gaben 0,3520 CO_2 und 0,1460 HO.

Fraction 95 bis 100° C.:

0,1240 Grm. gaben 0,3165 CO_2 und 0,1330 HO.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_5	60	69,76	69,31	69,61
H_{10}	10	11,62	11,78	11,88
O	16	—	—	—
	86.			

Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht also der Formel des Propions. Leider war die erhaltene Menge Keton zu gering, um mit Sicherheit die Frage zu entscheiden, welches von den verschiedenen Isomeren mit der vorliegenden Substanz identisch ist. Trotzdem dieser Körper etwas niedriger siedet als das Propion, theilt er doch mit demselben die Eigenschaft, sich nicht mit saurem schwefligsaurem Natron zu verbinden, und die wahrscheinlichste Voraussetzung ist die, dafs sich aus dem Monobromamylen das mit dem Aceton parallele Propion bilde.

Wir finden bei Einwirkung von Monobromamylen auf essigsaures Quecksilberoxyd dieselbe Erscheinung wie bei dem Monobrompropylen, nämlich die Thatsache, dafs sich nur sehr wenig Keton bildet, während dem gleichzeitig eine Oxydation stattfindet. Dafs auch hier das Oxydationsproduct eine Säure ist, wurde durch einen ähnlichen Versuch wie beim Monobrompropylen festgestellt. Diese Säure war eine

flüchtige Fettsäure, und es warf sich hier nur die Frage auf, ob aus dem Amylen nicht eine kohlenstoffreichere Fettsäure gebildet würde, als aus dem Propylen.

Es durfte Valeriansäure, oder neben Essigsäure Propionsäure vermuthet werden.

Eine solche Säure konnte entweder in dem ersten sauren Destillate, aus welchem das Keton abgeschieden worden, oder in dem quecksilberhaltigen Destillationsrückstande enthalten sein. Ich untersuchte zuerst das saure Destillat, welches zur Abscheidung des Ketons mit Kali neutralisirt worden. Es wurde in zwei gleiche Theile getheilt, aus dem einen Theil die Säure über überschüssiger Schwefelsäure abgezogen, der zweite Theil mit Schwefelsäure eben angesäuert, mit dem sauren Destillate des ersten Theils vermischt und fast bis zur Trockne eingekocht. Das saure Destillat konnte Propionsäure oder Valeriansäure enthalten, während die Hälfte der Essigsäure als saures essigsaures Kali im Rückstande verblieben war. Es wurde aus dem sauren Destillate ein Silbersalz erhalten, welches alle Eigenschaften des essigsauren Silbers besafs und auch genau dessen Zusammensetzung.

Die Analyse ergab 64,57 pC. Silber. (0,4545 Grm. gaben 0,2938 Ag.) Die Formel des essigsauren Salzes verlangt 64,6 pC. Silber.

Von dem oben erwähnten Destillationsrückstande wurde zunächst die braun gefärbte saure Flüssigkeit vom Bodensatz getrennt für sich untersucht. Aus ihr mufste zunächst durch Destillation mit Schwefelsäure das Quecksilber entfernt werden, welches hier als basisch-schwefelsaures Salz im Rückstande blieb. Das saure Destillat wurde wie oben zunächst theilweise neutralisirt und über das gebildete Kalisalz abdestillirt. Aus dem Destillate wurde ein löslicheres, und ein schwerer lösliches Natronsalz krystallisirt und beide als Silberverbindungen analysirt. Das erste Silbersalz ergab 64,53 pC.

Ag (0,2975 Grm. Substanz ergaben 0,1920 Ag). Das zweite löslichere Natronsalz ergab ein Silbersalz, welches bei zwei Analysen 63,55 pC. und 63,48 pC. Silber ergab (0,2675 Grm. gaben 0,1700 Ag, und 0,1780 Grm. gaben 0,1130 Ag). Das erste Salz entspricht dem essigsauren Silber, das zweite Salz scheint eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren Säure zu enthalten.

Es blieb nun noch der Bodensatz des Destillationsrückstandes zu untersuchen, wobei genau wie in dem vorhergehenden Falle operirt wurde. Bemerken will ich nur, dafs das erste Destillat, durch Destillation des Rückstandes mit Schwefelsäure, obgleich stark sauer, doch nur Spuren von Bromwasserstoffsäure enthielt. Hier wurden schliefslich zwei Silbersalze erhalten, von denen das eine merklich schwerer löslich in heifsem Wasser als das andere war. Das schwerer lösliche Salz enthielt etwas weniger Silber, als reinem essigsaurem Silber entspricht. Es ergaben nämlich : 0,3585 Grm. Salz 0,2300 Ag, und 0,2910 Grm. Salz 0,1865 Silber, was im ersteren Falle 63,85 pC. und im zweiten Falle 63,95 pC. Silber entspricht. Also auch dieses Salz konnte eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren Fettsäure enthalten. Das löslichere Silbersalz zeigte wieder genau die Zusammensetzung des essigsauren Silbers; es enthielt nämlich, insofern 0,3050 Grm. Salz 0,1970 Silber ergaben, 64,59 pC. Silber, während reines essigsaures Silber 64,6 pC. Silber enthält. Schliefslich sei erwähnt, dafs ich dann noch das bei den einzelnen Operationen zurückgebliebene Kalisalz vereinigt, in Silbersalz verwandelt, und den Silbergehalt als mit dem des essigsauren Silbers übereinstimmend gefunden habe.

So dürfte nach diesen Versuchen angenommen werden, dafs, wenn aus Monobromamylen kohlenstoffreichere Fettsäuren gebildet werden, deren Menge im Vergleich zur gebildeten Essigsäure doch nur sehr gering ist.

Obgleich die vorstehende Untersuchung noch einer Ergänzung bedarf, und es namentlich wünschenswerth erscheint, gröfsere Mengen der Ketone auf diesem Wege aus den kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} darzustellen, um deren Eigenschaften näher zu bestimmen, so darf doch so viel als sicher angenommen werden, dafs die einfachgebromten Homologen des Aethylens durch essigsaures Queckssilberoxyd, wenn auch nur in geringer Menge, in Ketone von gleichem Kohlenstoffgehalt übergeführt werden, so dafs diese gebromten Kohlenwasserstoffe, wenn man die Bildung der Ketone aus denselben durch nachfolgende Gleichung ausdrückt:

$$2(C_nH_{2n-1}Br) + Hg_2O + H_2O = 2HgBr + 2(C_nH_{2n}O),$$

gewissermafsen als die Bromüre der Ketone erscheinen.

Lemberg, den 20. April 1867.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

17. Ueber phosphorsaures Zinkoxyd und phosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak;

von *W. Heintz*.

Mit der Angabe von Graham *), dafs durch Fällung einer heifsen Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd durch eine ebenfalls heifse Lösung von phosphorsaurem Natron eine

) Diese Annalen XXIX, 23.

Verbindung von der Zusammensetzung $2\,ZnO, H^2O, P^2O^5 + 2\,aq.$ (in unsere jetzige Schreibweise umgeformt $\overset{P\Theta}{Zn, H}\Big\}\Theta^3 + H^2\Theta$) niederfalle, steht die Angabe von Debray *), wonach durch Erhitzen einer Lösung des sauren phosphorsauren Zinkoxyds ein Niederschlag von der Zusammensetzung $PO^5, 3\,ZnO, 4\,HO$ $\left(= \overset{(P\Theta)^2}{Zn^3}\Big\}\Theta^6 + 4\,H^2\Theta\right)$ entsteht, im Widerspruch. Dafs Graham's Angabe falsch ist, geht auch daraus hervor, dafs, wie schon Mitscherlich beobachtete, die von dem phosphorsauren Zinkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit sauer reagirt.

Es ist hiernach klar, dafs der Körper $\overset{P\Theta}{Zn, H}\Big\}\Theta^3$ noch nicht bekannt ist. Da nun Verbindungen von dieser Form häufig entstehen, wenn sich das phosphorsaure Salz aus durch Essigsäure stark saurer Flüssigkeit absondert, so hielt ich es für wahrscheinlich, dafs in dieser Weise auch das betreffende Zinksalz dargestellt werden könne. In der That entsteht, wenn man mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung von phosphorsaurem Natron mit ebenfalls essigsaurer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mischt, ein weifser krystallinischer Niederschlag, der sich leicht auswaschen läfst. Herr Stud. pharm. Ruhbaum hat diesen Niederschlag auf meine Veranlassung quantitativ untersucht.

Der Wassergehalt dieses gut gewaschenen und an der Luft getrockneten Niederschlags ward durch Glühen ermittelt und die Phosphorsäure durch Schmelzen des Gemisches desselben mit kohlensaurem Natron von dem Zinkoxyde getrennt, welches nach sehr anhaltendem Auswaschen mit kochendem Wasser unmittelbar gewogen wurde. Dafs es vollkommen rein war, ward durch besondere Versuche ermittelt. Die

) Diese Annalen CXV, 52.

Phosphorsäure ward natürlich als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 1,005 Grm. verloren 0,162 Wasser und gaben 0,5115 pyrophosphorsaure Magnesia.

II. 1,182 Grm. enthielten 0,190 Wasser.

III. 1,1925 Grm. lieferten 0,1915 Wasser und 0,601 pyrophosphorsaure Magnesia.

IV. 1,2395 Grm. gaben 0,2005 Wasser, 0,6170 pyrophosphorsaure Magnesia und 0,6370 Zinkoxyd.

V. 1,010 Grm. lieferten 0,5055 pyrophosphorsaure Magnesia, und

VI. 1,060 Grm. gaben 0,5395 pyrophosphorsaure Magnesia.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammenstellung :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel	berechn.	
Phosphorsäure	32,61	—	32,29	31,89	32,06	32,60	32,29	31,07	P^2O^5
Zinkoxyd	—	—	—	51,39	—	—	51,39	53,17	$3\,ZnO$
Wasser	16,12	16,08	16,06	16,18	—	—	16,11	15,76	$4\,H^2O$
							99,79	100,00.	

Die Formel für dieses Salz ist also gleich der des von Debray untersuchten. Allein das Verhältnifs zwischen den gefundenen Mengen Phosphorsäure und Zinkoxyd ist nicht genau dasselbe, wie in dem neutralen dreibasischen phosphorsauren Zink. Ich glaube annehmen zu dürfen, dafs diese Differenz durch Beimengung einer kleinen Quantität des nur zu $^2/_3$ gesättigten phosphorsauren Salzes des Zinkoxyds bedingt ist. Eine Mischung von einem Molecul, des Salzes (P^2O^5, $2\,ZnO$, H^2O) + $3\,H^2O$ mit vier Moleculen des Salzes (P^2O^5, $3\,ZnO$) + $4\,H^2O$ würde folgende Zusammensetzung haben :

Phosphorsäure	32,2	$5\,P^2O^5$
Zinkoxyd	51,4	$14\,ZnO$
Wasser	16,4	$20\,H^2O$
	100,0.	

Nach diesen Resultaten ist es als sicher anzusehen, dafs das ohne Essigsäurezusatz gefällte Salz das zu zwei Drittel gesättigte nicht sein kann, aber ebensowenig ist es wahrscheinlich, dafs es das reine neutrale Salz darstellt. Herr Stud. pharm. Rother hat das Salz genau nach der von Graham *) vorgeschriebenen Methode dargestellt und bei der Analyse desselben folgende Resultate erhalten:

I. 0,724 Grm. lieferten 0,367 pyrophosphorsaure Magnesia und 0,377 Zinkoxyd.

II. 0,634 Grm. gaben 0,102 Wasser, 0,322 pyrophosphorsaure Magnesia und 0,330 Zinkoxyd.

Hiernach ergiebt sich:

	I.	II.	Mittel	berechnet
Phosphorsäure	32,47	32,54	32,55	31,07 P^2O^5
Zinkoxyd	52,07	52,05	52,06	53,17 $3\,ZnO$
Wasser	—	16,09	16,09	15,76 $4\,H^2O$
		100,68	100,70.	

Das so dargestellte Salz weicht also nicht wesentlich in der Zusammensetzung von der des aus essigsaurer Lösung dargestellten Salzes ab, und ist es ein Irrthum, wenn Graham demselben die Formel $(P^2O^5, 2\,ZnO, H^2O) + 2H^2O$ giebt. Ein Salz von der Formel $(P^2O^5, 2\,ZnO, H^2O) + xH^2O$ ist in reinem Zustande bis jetzt nicht dargestellt worden.

Endlich schien es mir nicht uninteressant, auch die Zusammensetzung des aus der Lösung des sauren phosphorsauren Zinkoxyds durch Kochen sich abscheidenden krystallinischen Salzes zu ermitteln. Dieser Versuch ist von Herrn Stud. pharm. Herrmann ausgeführt worden.

Zu dem Ende wurde das nach Graham's Vorschrift dargestellte Salz mit kalter verdünnter Phosphorsäure geschüttelt und die filtrirte Flüssigkeit gekocht. Der dadurch entstandene Niederschlag ward mit heifsem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und der Analyse unterworfen.

) Diese Annalen XXIX, 23.

I. 1,488 Grm. Substanz verloren geglüht 0,242 an Gewicht und lieferten 0,778 Zinkoxyd.

II. 0,548 Grm. derselben Substanz gaben 0,274 pyrophosphorsaure Magnesia.

Dieses Salz besteht also aus :

	gefunden	berechnet	
Phosphorsäure	32,02	31,07	P^2O^5
Zinkoxyd	52,28	53,17	$3\,ZnO$
Wasser	16,26	15,76	$4\,H^2O$
	100,56	100.	

Diese Verbindung hat demnach dieselbe Zusammensetzung, wie die beiden Salze, deren Analysen weiter oben angegeben sind. Auch in diesem Salz mufs neben dem dreibasischen noch eine kleine Menge des Salzes (P^2O^5, $2\,ZnO$, H^2O) + xH^2O enthalten sein. Die gefundene Zusammensetzung würde nahezu einem Gemisch von 8 Moleculen des ersteren mit 1 Molecul des letztern entsprechen.

Das in der einen oder andern Weise dargestellte Salz bildet einen weifsen krystallinischen Niederschlag, der mittelst des Mikroscops betrachtet aus kleinen rechtwinkeligen Blättchen bestehend erscheint, deren Ecken meist abgestumpft sind. Entsteht der Niederschlag schnell, so ist die Form der Täfelchen undeutlich. Sie sind dann meist zu kleinen Kügelchen verwachsen, in denen aber die einzelnen Blättchen noch deutlich erkennbar sind. Wenn es sich langsam abscheidet, so bildet es immer noch mikroskopische Krystalle, die aber als deutliche gerade rhombische Prismen erscheinen, deren scharfe Kante stark abgestumpft ist. Auf diese Abstumpfungsfläche ist ein Zuschärfungsflächenpaar gerade aufgesetzt, das sich unter einem sehr stumpfen Winkel schneidet.

Vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt das Salz zu einer farblosen Perle, die beim Erkalten undurchsichtig und weifs wird. Im Platintiegel kann es aber durch die Flamme des Bunsen'schen Brenners nicht geschmolzen werden.

Meines Wissens existirt nur eine Angabe über die Existenz eines phosphorsauren Zinkoxyd-Ammoniaks. Diese Angabe rührt von Bette*) her, der durch Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von phosphorsaurem Ammoniak mit einer Lösung von Zinkvitriol und durch Digestion der Mischung einen krystallinischen Niederschlag erhielt, der kurze Zeit ausgewaschen und zwischen Fliefspapier gepreſst, endlich an der Luft getrocknet, der Analyse unterworfen wurde. Die dabei erhaltenen Zahlen lassen indessen die Aufstellung einer einfachen Formel nicht zu. Das von Bette dargestellte und analysirte Salz ist als ein Gemisch anzusehen.

Das phosphorsaure Zinkoxyd-Ammoniak nahezu rein darzustellen ist Herrn Stud. pharm. Rother gelungen, welchen nach verschiedenen fruchtlosen Versuchen endlich folgende einfache Methode zum Ziele führte.

64 Grm. krystallisirter Zinkvitriol werden in vielem Wasser gelöst, dazu die Mischung von 100 Grm. 16procentiger Phosphorsäure mit ebenfalls vielem Wasser hinzugefügt und endlich so viel Ammoniak zugesetzt, dafs der zuerst entstandene Niederschlag ganz wieder gelöst wird. Diese Lösung bleibt 24 Stunden in einer verkorkten Flasche stehen, wird dann von dem aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestehenden geringen Niederschlage abfiltrirt und in einer flachen Schale nur mit Papier zugedeckt sich selbst überlassen.

In dem Mafse, als das Ammoniak verdunstet, setzt sich auf dem Boden der Schale eine krystallinische Rinde fest an. Von dieser festen Substanz wird die Flüssigkeit abgegossen. Der Ueberzug sitzt so fest auf der Schale, dafs er nur mit der Spitze eines Messers stückweise davon losgestofsen werden kann. Zur Reinigung werden diese Rinden-

) Diese Annalen XV, 129.

stücke auf Fliefspapier ausgebreitet und mit eben solchem Papier bedeckt gepreſst, bis sie keine Feuchtigkeit mehr an das Papier abgeben.

Bei der Analyse wurde durch den Glühverlust die Summe von Wasser und Ammoniak bestimmt, die Phosphorsäure aber wie oben angegeben durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. von dem Zinkoxyde getrennt; das Ammoniak ward durch Kochen mit Natronlauge in einem geeigneten Apparate in verdünnte Salzsäure getrieben und endlich in Form von Platin bestimmt.

Bei der Analyse zweier besonders dargestellter, nur an der Luft getrockneter Proben dieses Körpers erhielt Herr Rother folgende Zahlen:

I. 1,800 Grm. lieferten 0,399 Glühverlust, 0,751 Zinkoxyd und 0,996 pyrophosphorsaure Magnesia; 1,133 Grm. gaben 0,587 Platin.

II. 1,520 Grm. verloren beim Glühen 0,339 an Gewicht und gaben 0,632 Zinkoxyd und 0,838 pyrophosphorsaure Magnesia; 0,744 Grm. lieferten 0,393 Platin.

III. 0,7354 Grm. verloren durch Glühen 0,1578 an Gewicht; 0,7848 Grm. lieferten 0,4062 Platin.

Die zur Analyse III. verwendeten Proben des Salzes haben sehr lange an der Luft gelegen, daher ist ohne Zweifel der zu geringe Wassergehalt zu erklären.

Hiernach ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Mittel	berechnet	
Phosphorsäure	35,45	35,32	—	35,39	36,22	P^2O^5
Zinkoxyd	41,72	41,58	—	41,65	41,38	$2\,ZnO$
Ammoniumoxyd	13,65	13,91	13,63	13,73	13,27	$(NH^4)^2O$
Wasser	8,52	8,39	7,83	8,25	9,18	$2\,H^2O$
	99,34	99,20		99,02	100.	

Die Formel für dieses Salz ist also:

$$(P^2O^5,\ 2\,ZnO,\ [NH^4]^2O) + 2\,H^2O \text{ oder } \left.\begin{matrix}(PO)\\ Zn(NH^4)\end{matrix}\right\}O^3 + H^2O.$$

Das phosphorsaure Zinkoxyd-Ammoniak bildet farblose krystallinische Krusten, die aus mikroscopischen rechtwinkeligen Tafeln bestehen, welche oft so dick und so schmal werden, dafs sie als rechtwinkelige Prismen mit gerader End-

fläche erscheinen. In der Hitze entweicht Ammoniak und Wasser und der Rückstand schmilzt im Platintiegel über der Bunsen'schen Gaslampe nicht, sintert nur zusammen. Vor dem Löthrohr schmilzt dasselbe zu einer farblosen Perle, die beim Erkalten klar bleibt und erst bei nochmaligem schwachen Erhitzen undurchsichtig und milchweifs wird.

Ein diesem Salz dem Ansehen nach ganz ähnliches erhält man, wenn man die Lösung eines Gemisches von phosphorsaurem Natron und schwefelsaurem Zinkoxyd in vielem ammoniakalischen Wasser der Luft aussetzt. So dargestellt enthält es aber stets Natron. Das daraus durch Glühen erzeugte natronhaltige phosphorsaure Zinkoxyd schmilzt deswegen schon im Platintiegel durch die Flamme des Bunsenschen Brenners zu einer wasserklaren Flüssigkeit.

Unter Umständen kann sich auch eine an Ammoniak reichere Verbindung bilden, die aber bis jetzt noch nicht rein hat dargestellt werden können, deren Constitution also noch nicht festgestellt ist.

Herr Stud. pharm. Rother erhielt die fragliche Verbindung auf folgende Weise :

Nicht sehr verdünnte Lösungen von 64 Grm. krystallisirtem Zinkvitriol und 100 Grm. 16procentiger Phosphorsäure wurden mit einander gemischt und zu der Mischung Ammoniak in starkem Ueberschufs hinzugefügt; die Mischung blieb einige Wochen in einer mit Glasplatte zugedeckten Schale zur Winterszeit in einem kalten Raume stehen. Es war dadurch ein bedeutender Niederschlag entstanden, der nur krystallinisch erschien und nicht krustenartig an der Schale haftete. Derselbe bestand mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen aus Zinkoxyd, Phosphorsäure, Ammoniak und Wasser, und bildete nur sehr undeutliche und kleine mikroscopische Blättchen.

Die Analyse dieser Substanz, welche sehr bald nach

ihrer Darstellung ausgeführt wurde, führte zu folgenden Zahlen :

I. 0,770 Grm. gaben 0,301 Glühverlust, 0,247 Zinkoxyd, 0,333 pyrophosphorsaure Magnesia; 0,527 Grm. gaben 0,293 Platin.

II. 0,911 Grm. lieferten 0,356 Glühverlust, 0,292 Zinkoxyd und 0,400 pyrophosphorsaure Magnesia; 0,733 Grm. gaben 0,391 Platin.

Hieraus ergiebt sich :

	I.	II.	Mittel
Phosphorsäure	27,70	28,13	27,92
Zinkoxyd	32,08	32,05	32,07
Ammoniumoxyd	14,65	14,05	14,37
Wasser	24,44	25,03	24,74
	98,87	99,26	99,08.

Für diese Substanz liefse sich vielleicht die Formel $P^2O^5 + 2\,ZnO + (NH^4)^2O + NH^3 + 7\,H^2O$ aufstellen, welche folgende Zusammensetzung verlangt :

Phosphorsäure	28,46
Zinkoxyd	32,46
Ammoniumoxyd	10,42
Ammoniak	3,41
Wasser	25,25
	100.

Allein gewifs war dieselbe nicht rein. Nur das geht aus den Analysen mit Sicherheit hervor, dafs die aus einem Molecul Phosphorsäure und 2 Moleculen Zinkoxyd bestehende Verbindung unter Umständen mehr Ammoniak aufnehmen kann, als zur Bildung der dreibasischen Verbindung erforderlich ist.

Diefs wird bekräftigt durch eine Analyse, welche ich selbst mit der von Herrn Rother dargestellten Verbindung ausgeführt habe, nachdem sie einige Monate gelegen hatte. Allerdings weichen die von mir gefundenen Zahlen von denen des Herrn Rother ab, aber wesentlich nur im Wassergehalt. Offenbar hatte die Substanz während des langen Liegens das Wasser gänzlich verloren, aber nur ein kleines Quantum Ammoniak.

Die Resultate der Analyse waren folgende :

I. 0,5486 Grm. verloren in der Glühhitze 0,1008 an Gewicht; 0,8538 Grm. lieferten 0,5901 Platin.

II. 0,4296 Grm. des Glührückstandes lieferten 0,2275 Zinkoxyd und 0,3124 pyrophosphorsaure Magnesia.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Phosphorsäure	38,06	38,04	$3\,P^2O^5$
Zinkoxyd	43,28	43,39	$6\,ZnO$
Ammoniumoxyd	18,24	18,57	$4\,(NH^4)^2O$
Wasser	0,04	—	
	99,62	100.	

Die gefundenen Zahlen stimmen sehr genau mit den nach der Formel $3\,P^2O^5 + 6\,ZnO + 4\,(NH^4)^2O$ berechneten überein.

Diefs kann jedoch Zufall sein. Es fehlt noch der Beweis dafür, dafs die besprochene Substanz kein Gemenge ist.

Versuche, auf nassem Wege zu einem phosphorsauren Zinkoxyd-Kali oder -Natron zu gelangen, haben zu keinem günstigen Resultate geführt. Ich hatte gemeint, eine solche Verbindung könne niederfallen, wenn Lösungen von Zinkvitriol mit phosphorsaurem Natron oder phosphorsaurem Kali versetzt, der Niederschlag durch Zusatz von möglichst wenig Natron- oder Kalilauge gelöst und die erhaltenen Lösungen lange der Luft ausgesetzt würden, weil ich erwartete, dafs, wenn die Kohlensäure der Luft das Alkali langsam in kohlensaures Salz überführte, sich ein phosphorsaures Zinkdoppelsalz als in dem kohlensauren Alkali nicht löslich ausscheiden werde.

Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bewahrheitet. Bei dem Versuch, das Natrondoppelsalz darzustellen, fiel allerdings allmälig ein pulveriger, selbst unter dem Mikroscop unkrystallinisch erscheinender Körper nieder, in welchem auch die Gegenwart von Phosphorsäure, Natron, Wasser und Zinkoxyd nachgewiesen werden konnte. Indessen waren Phosphorsäure und Natron nur in sehr kleiner Menge vor-

handen, wie die Resultate der von Herrn Rother ausgeführten quantitativen Analyse beweisen, welcher fand :

Phosphorsäure	1,33
Zinkoxyd	68,95
Natron (Verlust)	2,19
Wasser	27,53
	100.

Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirte endlich phosphorsaures Natron heraus.

Die Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd und Phosphorsäure in Kalihydratlösung schied dagegen neben einem ähnlichen pulverigen, viel Zink und wenig Phosphorsäure haltenden Körper Krystalle von schwefelsaurem Kali aus.

Halle, den 19. März 1867.

Eine neue Bildungsweise der Viridinsäure;

von *C. Otakar Čech.*

Die Viridinsäure wurde bis jetzt nach Rochleder (diese Annalen LXIII, 193) folgendermafsen dargestellt. Man läfst eine ammoniakalische Lösung der Caffeegerbsäure etwa 36 Stunden an der Luft stehen, versetzt die Lösung mit überschüssiger Essigsäure und Weingeist, wodurch sich schwarze Flocken abscheiden. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Nachdem man das gebildete Schwefelblei durch Filtration getrennt und das Filtrat verdunstet hat, erhält man die Viridinsäure als braune amorphe Masse.

Hiernach scheint die Viridinsäure eine höhere Oxydationsstufe der Caffeegerbsäure zu sein. Eine ähnliche Reaction zeigt auch das Tannin, indem es in verdünnten alkali-

schen Lösungen Sauerstoff aus der Luft absorbirt; doch ist diefs Umwandlungsproduct noch wenig gekannt. — Die Darstellung der Caffeegerbsäure umgehend, habe ich Viridinsäure direct aus dem Caffee erhalten. Es wurden Caffeebohnen zuerst grob im Mörser zerkleinert, dann in einer Handmühle gerieben, mit Aether-Alkohol ausgekocht, um das Fett der Bohnen zu entfernen, und nun feucht an der Luft ausgebreitet. Nach mehrmaligem Befeuchten der Masse mit Wasser bemerkt man nach zwei bis drei Tagen, dafs sich der Bohnenbrei smaragd- bis dunkelgrün gefärbt hat. Es ist diefs ein Zeichen, dafs sich Viridinsäure gebildet und mit dem in den Bohnen enthaltenen Kalke jene characteristische Färbung hervorgerufen hat. Durch Extrahiren mit Essigsäure und Weingeist erhält man nach obigem Verfahren die Viridinsäure als braune Masse.

Mittheilungen über die Analogie derselben mit dem aus Caffeegerbsäure gewonnenen Producte und ihre Beziehungen zur Caffeegerbsäure behalte ich mir vor.

Ueber den Chrysamminsäureäther;

von *J. Stenhouse* *).

Dieser Aether wird nach einem ähnlichen Verfahren dargestellt, wie ich es vor Kurzem für den Styphninsäureäther beschrieben habe; doch ist der erstere Aether viel schwieriger rein zu erhalten.

Reine, aus chrysamminsaurem Calcium abgeschiedene Säure wird mit dem 12fachen Gewichte Wasser gekocht und

*) Journal of the Chemical Society, new series, IV, 324.

eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natrium zugesetzt, bis die ganze Menge der Säure aufgelöst ist und die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Man mufs einen allzugrofsen Ueberschufs des kohlensauren Salzes vermeiden, weil sonst die Chrysamminsäure zersetzt wird. Wenn das chrysamminsaure Natrium vollständig auskrystallisirt ist, was in etwa 16 Stunden statt hat, wird es gesammelt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen; ganz rein erhält man es durch Wiederauflösen in einer kleinen Menge siedenden Wassers, Filtriren und Krystallisirenlassen. — Das beste Verfahren, um das zur Darstellung des Chrysamminsäureäthers nöthige chrysamminsaure Silber darzustellen, ist, eine Lösung von chrysamminsaurem Natrium in 50 Theilen warmen Wassers mit schwach überschüssigem salpetersaurem Silber zu fällen, den Niederschlag nach dem Erkalten auf einem Filter zu sammeln, mit kaltem Wasser gut auszuwaschen und in gelinder Wärme zu trocknen.

Das in dieser Weise dargestellte und vorher eine halbe Stunde lang bei 100° getrocknete chrysamminsaure Silber wird in einen mit einer langen Kühlröhre versehenen Kolben gebracht, das 5fache Gewicht von wasserfreiem Aethyljodür zugegossen und das Ganze 10 bis 15 Minuten lang im Wasserbade digerirt. Die lange aufsteigende Kühlröhre wird nun durch eine umgebogene ersetzt und das überschüssige Aethyljodür abdestillirt, wobei Jodsilber und Chrysamminsäureäther in dem Kolben rückständig bleiben. Bei dem Digeriren des Rückstandes mit Benzol wird der Chrysamminsäureäther aufgelöst, und beim Erkalten scheidet er sich in harten dunkelbraunen Krystallen aus. Diese werden fein gepulvert und 4- bis 5mal aus Benzol umkrystallisirt, bis sie eine blafsgelbe Farbe annehmen. Durch ein letztes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie rein. Bei allen diesen Operationen mufs man sorgfältigst die Anwesenheit von Feuchtigkeit ver-

meiden, da sonst der Chrysamminsäureäther theilweise zersetzt und damit seine Reinigung bedeutend erschwert wird.

Reiner Chrysamminsäureäther krystallisirt aus Weingeist, in welchem er nicht sehr löslich ist, in harten Nadeln von blafsrother Farbe. Aus Benzol, in welchem er ziemlich löslich ist, scheidet er sich in Form harter gelber Prismen ab. Er ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und nur sehr wenig löslich in Aether. In einer Glasröhre erhitzt schmilzt er, wird aber gleichzeitig zersetzt. Auf Platinblech erhitzt verbrennt er ohne rascher abzubrennen. — Der aus Weingeist umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Aether ergab bei der Analyse Zahlen, welche gut zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_7N_2HO_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ stimmen; gefunden wurden 44,79 u. 45,54 pC. Kohlenstoff und 2,57 u. 2,60 pC. Wasserstoff, während sich 45,37 pC. Kohlenstoff und 2,52 pC. Wasserstoff berechnen.

Ueber das Verhalten des Toluols gegen Brom;

von *F. Beilstein.*

Wie bereits früher mitgetheilt *), zeigt das Toluol ein sehr verschiedenes Verhalten gegen *Chlor*, je nachdem man es in der Kälte oder in der Hitze der Wirkung dieses Gases aussetzt. Das *gechlorte Toluol* $C_6H_4Cl(CH_3)$ wird nur unter bestimmten Verhältnissen rein erhalten. Viel einfacher scheint die Wirkung des *Broms* auf Toluol zu verlaufen. Es wird

*) Diese Annalen CXXXIX, 332.

hier leicht reines *Bromtoluol* *) gewonnen. Das dem *Chlorbenzyl* $C_6H_5(CH_2Cl)$ entsprechende *Brombenzyl* $C_6H_5(CH_2Br)$ ist bis jetzt nicht aus Toluol erhalten worden **). Es lag die Vermuthung nahe, dafs sich die beiden Isomeren C_7H_7Br unter verschiedenen Verhältnissen aus Toluol würden darstellen lassen. Diese Vermuthung wird bestätigt durch die Beobachtung Fittig's ***), dafs sich bei der Behandlung des *Bromtoluols* mit Natrium, neben dem flüssigen *Ditolyl* $C_{14}H_{14}$, stets etwas von dem isomeren krystallisirten *Dibenzyl* bildet. Es beweist diefs zur Genüge, dafs sich beim Behandeln des Toluols mit Brom, neben Bromtoluol, immer auch etwas Brombenzyl bildet. Es war daher vorauszusehen, dafs bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol sich leicht Brombenzyl würde darstellen lassen. Ich habe diesen Versuch ausgeführt und dabei in der That die Bildung von Brombenzyl beobachtet. Indessen ist die Reaction weit davon entfernt, jene Schärfe der Resultate zu zeigen, die man bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol wahrnimmt. Trotz vielfacher Abänderung des Versuches läfst sich bei der Darstellung des Brombenzyls die Bildung einer gröfseren oder kleineren Menge von Bromtoluol nicht vermeiden. Die Darstellung des Brombenzyls aus Toluol gelingt daher lange nicht so leicht, wie die des Chlorbenzyls.

Läfst man aber Brom, bei *Gegenwart von Jod*, auf Toluol einwirken, so bildet sich *nur* Bromtoluol, das, wie stets in diesen Fällen, durch eine geringe Menge einer Jodverbindung verunreinigt ist. Bei Gegenwart von Jod bildet sich, *selbst in der Siedehitze*, nur Bromtoluol, das so leicht von

---

*) Fittig und Glinzer, diese Annalen CXXXVI, 301; Kekulé, daselbst CXXXVII, 184 u. 192.

**) Vgl. Kekulé, Lehrbuch der org. Chem. II, 563.

***) Diese Annalen CXXXIX, 179.

Brombenzyl frei erhalten werden kann. Die Anwesenheit von Brombenzyl im Product der Einwirkung von Brom auf Toluol verräth sich schon durch den die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch, der sich beim Rectificiren des Rohproductes entwickelt. Wie Fittig *) richtig bemerkt, reizt nur das nicht vollständig gereinigte Bromtoluol etwas zu Thränen. Dafs Kekulé letzteres beobachtete **), rührt daher, dafs sein Bromtoluol noch durch etwas Brombenzyl verunreinigt war.

Nachschrift. — Aus dem eben Mitgetheilten erklären sich die Beobachtungen Cannizzaro's ***) in einfacher Weise. Läfst man unter gewöhnlichen Verhältnissen Brom auf Toluol einwirken, so wird sich neben viel Bromtoluol immer etwas Brombenzyl bilden. Mit einem solchen Gemenge hat Cannizzaro gearbeitet, wie sich schon aus dem Umstande ergiebt, dafs sein Bromtoluol zwischen 180 und 200° siedete. Durch alkoholisches Ammoniak wird nur das Benzylbromid angegriffen und man erhält das Bromtoluol rein. In gleicher Weise kann das rohe Bromtoluol durch Behandeln mit alkoholischem Schwefelkalium vom Brombenzyl befreit werden.

Ich habe oben angeführt, dafs die Bildung von *Dibenzyl* beim Behandeln des Bromtoluols mit Natrium durch die Gegenwart von etwas Benzylbromid im Bromtoluol erklärt werden kann. Wie Fittig jetzt mittheilt †), ist aber der bei dieser Reaction sich bildende feste Kohlenwasserstoff nicht

---

*) Zeitschr. für Chemie 1866, 116.

**) Diese Annalen CXXXVII, 192.

***) Daselbst CXLI, 198.

†) Daselbst CXLI, 158.

Dibenzyl, sondern *Stilben*, dessen Bildung Fittig einer secundären Zersetzung des Bromtoluols zuschreibt :

$$4\,C_7H_7Br - 4\,Br = C_{14}H_{12} + 2\,C_7H_6.$$

Bekanntlich ist es Limpricht bereits früher gelungen, *Stilben* aus Toluol darzustellen. Er fand, dafs beim Behandeln des Bittermandelölchlorids mit Natrium *) und bei der Zerlegung des Chlorbenzyls durch glühenden Kalk **) *Stilben* gebildet wird :

$$2\,C_6H_5(CHCl_2) - 4\,Cl = 2\,C_6H_5(CH)$$
$$2\,C_6H_5(CH_2Cl) - 2\,HCl = 2\,C_6H_5(CH).$$

Mit Chlortoluol konnte Limpricht ähnliche Zersetzungen nicht hervorbringen. Es ergiebt sich aus diesem, dafs Stilben ein *Benzyl*derivat ist und daher ist seine Entstehung aus Bromtoluol nicht sehr wahrscheinlich. Wahrscheinlich wird daher doch die von Fittig beobachtete secundäre Zersetzung des Bromtoluols von einer Beimengung an Brombenzyl herrühren.

Ueber die Polymeren des Valerylens;

von *E. Reboul* ***).

Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei dem Schütteln mit Valerylen energisch auf dasselbe ein. Die Wärmeentwickelung ist so stark, dafs man den Kohlenwasserstoff nur allmälig zusetzen darf und vor jedem neuen Zusatz abkühlen mufs. Die allererst zugesetzten Portionen scheinen sich auf-

*) Diese Annalen CXXXIX, 318.

**) Zeitschr. für Chemie 1866, S. 281.

***) Compt. rend. LXIV, 419.

zulösen, aber bald scheidet sich eine ölige Schichte ab, welche oben aufschwimmt und sehr dunkel violettroth gefärbt ist. Auch die Säure ist, doch etwas weniger stark, gefärbt. Man setzt Wasser zu, schüttelt, und wascht die obere Schichte nach dem Decantiren derselben mit einer Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kali. Die Färbung verschwindet fast vollständig, und es bleibt ein ziemlich dickflüssiges gelbes Oel. Die von diesem Oel getrennte Schwefelsäure liefert, wenn man sie nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt eindampft, nur eine unbedeutende Menge eines sehr hygroscopischen Barytsalzes.

Aus dem gelben Oel wurden durch eine angemessene Reihe fractionirter Destillationen abgeschieden :

1) Eine leichtbewegliche Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser, bei 175 bis 177° siedend, von starkem und angenehmem Geruch, welcher gleichzeitig an den von Pfeffermünzöl und an den von Terpentinöl erinnert. Diese Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich ist, gab bei der Analyse Zahlen, welche genau zu der Formel $2\,C_5H_8, H_2O$ stimmen. Sie ist also ein Hydrat des Divalerylens, welches dem Hydrat des Diamylens ganz vergleichbar ist, und wahrscheinlich der Aether des Valerylen-Monohydrats oder des Valerylen-Pseudoalkohols ist, auf dessen Existenz ich in einer kürzlich veröffentlichten Mittheilung aufmerksam gemacht habe.

2) Eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation bei 265 bis 275° übergeht. Sie ist ölartig, gelblich, in Wasser unlöslich, von 0,862 spec. Gewicht bei 15°. Sie riecht nach Terpentinöl, mit welchem sie isomer ist, wie auch das Valerylen selbst, mit welchem sie ganz dieselbe procentische Zusammensetzung theilt. Wenn auch die Dampfdichte nicht ermittelt wurde, so ist es doch in Anbetracht ihres Siedepunktes nicht zweifelhaft, dafs diese Flüssigkeit Trivalerylen $(C_5H_8)_3 = C_{15}H_{24}$ ist. Das Triamylen $(C_5H_{10})_3$ siedet bei 247°.

Dieses Polymere des Valerylens ist nicht das einzige, welches sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den letzteren Kohlenwasserstoff bildet. Fährt man mit der Destillation der bis zu 275 oder 280° noch nicht übergegangenen Flüssigkeit fort, so steigt der Siedepunkt fortwährend, während zugleich eine immer dickflüssiger werdende ölige Flüssigkeit übergeht. Unterbricht man die Destillation bei 350°, so bleibt in dem Destillationsgefäfse noch ein ziemlich beträchtlicher Rückstand, welcher bei dem Erkalten zu einer braungelben durchscheinenden fast festen Masse wird, die ein Gemische von höheren Polymeren des Valerylens ist.

Schwefelsäure, welche mit einem Dritttheil ihres Volumens an Wasser verdünnt ist, wirkt auf das Valerylen ebenso wie concentrirte Schwefelsäure, nur weniger energisch ein; doch immerhin noch in solcher Weise, dafs es gut ist, das Valerylen nur nach und nach, und unter zeitweiliger Abkühlung, zu ihr zu setzen. Bei Anwendung von noch stärker (mit der Hälfte ihres Gewichtes oder nahezu ihrem gleichen Volum Wasser) verdünnter Schwefelsäure tritt die Wärmeentwickelung erst nach einiger Zeit und oft wiederholtem Umschütteln ein; auch kann man dann die ganze Menge des Valerylens auf einmal zusetzen, wenn man das Gefäfs, so bald es zu heifs zu werden anfängt, abkühlt. In diesem Falle färbt sich der Kohlenwasserstoff viel weniger als in dem zweiten und namentlich als in dem ersten Falle. In dem Mafse, als die angewendete Säure verdünnter ist, ist das Product der Reaction reicher an dem Aether $2\,C_5H_8$, H_2O und an Trivalerylen $(C_5H_8)_3$ und weniger reich an condensirteren Polymeren. Uebrigens bildete sich niemals und bei keinerlei Verdünnungsgrade der Schwefelsäure weder Valerylenhydrat noch Divalerylenhydrat.

Chlorzink wirkt auf das Valerylen, wenn es mit ihm auf 160 bis 180° erwärmt wird, molecular verändernd ein,

unter Bildung derselben Polymeren, welche bei der Einwirkung der Schwefelsäure entstehen.

Die Schwefelsäure bildet also mit dem Valerylen keine Valerylenschwefelsäure, welche der von Berthelot erhaltenen Acetylenschwefelsäure analog wäre; man erhält kein Valerylenhydrat, welches dem Acetylalkohol dieses Chemikers entspräche. Es bilden sich nur ein Divalerylenhydrat und Kohlenwasserstoffe, welche dem erzeugenden Kohlenwasserstoff polymer sind, und zwar von $(C_5H_8)_3$ an.

Notiz über das Kupferhypersulfidammonium;

von *A. Gescher.*

Darauf aufmerksam gemacht, dafs schon vor Bloxam*) auch Peltzer**) das Kupferhypersulfidammonium, über welches ich eine Notiz in diesen Annalen (Bd. CXLI, 350) veröffentlicht habe, dargestellt hat, beeile ich mich anzuerkennen, dafs nicht ersterem, sondern Peltzer die Priorität der Entdeckung jenes Körpers gebührt. Peltzer hat ihn sogar schon in derselben Weise dargestellt, wie ich. Allerdings dürften die Fingerzeige, welche ich für Reindarstellung desselben gegeben habe, denen, welche sich mit diesem Körper beschäftigen wollen, von wesentlichem Nutzen sein.

Die Ansicht aber von Peltzer, die er a. a. O. S. 186 ausspricht, wonach Säuren das Salz unter Abscheidung von rothbraunem bis braunschwarzem Schwefelkupfer zersetzen

*) Journal of the chemical society Vol. XVIII, p. 94.

**) Diese Annalen CXXVIII, 180.

sollen, *während eine Fällung von Schwefel sich nicht wahrnehmen liefse*, kann ich nicht theilen. Ich halte vielmehr die gegen Ende meiner Notiz aufgestellte und durch das Experiment begründete Behauptung fest, dafs der braune Niederschlag ein Gemenge von schwarzem Kupfersulfid mit Schwefel ist.

Epe in Westfalen, den 1. Juni 1867.

Verfahren zur Scheidung rechtsdrehend- und linksdrehend-weinsaurer Salze; nach *Gernez* *).

Eine übersättigte Lösung von rechtsdrehend-weinsaurem Natron-Ammoniak krystallisirt nicht bei Berührung mit einem Stückchen eines Krystalls des linksdrehend-weinsauren Doppelsalzes; und eine übersättigte Lösung des linksdrehend-weinsauren Doppelsalzes krystallisirt nicht bei Berührung mit einem Krystallfragment des rechtsdrehend-weinsauren Doppelsalzes. Aus einer übersättigten Lösung von traubensaurem Natron-Ammoniak krystallisirt bei Berührung mit einem Krystallfragment des rechtsdrehend-weinsauren Doppelsalzes nur rechtsdrehend-weinsaures Doppelsalz, und entsprechend bei Berührung mit linksdrehend-weinsaurem Doppelsalz nur das letztere; was zur beliebigen Ausscheidung des einen oder des anderen weinsauren Doppelsalzes aus einer inactiven Lösung von Traubensäure, die zur Hälfte mit Natron und zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt wurde, benutzt werden kann.

*) Aus Compt. rend. LXIII, 643.

Ausgegeben den 14. August 1867.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXLIV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1867.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXVIII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1867.

Inhaltsanzeige des CXLIV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kasan :

1) Ueber die Derivate von Trimethylcarbinol (von tertiärem Pseudobutylalkohol). Isomerie der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} und der Butylene C_4H_8. Isobutylalkohol (der primäre Pseudobutylalkohol oder Pseudopropylcarbinol); von A. Butlerow . . . 1

2) Kleinere Mittheilungen; von A. Butlerow :

a. Einwirkung von Wasser auf die Chlorüre einiger Alkoholradicale 33

b. Vorkommen von tertiärem Pseudobutylalkohol unter den Gährungsproducten 34

c. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodüre der Alkoholradicale 36

d. Krystallform des Hexamethylenamins 37

e. Nichtgiftigkeit des Zinkmethyls 39

f. Bereitung von Glycolchlorhydrin nach der Methode von Carius 40

3) Ueber das Glycoljodhydrin und eine neue synthetische Bildungsweise von Alkoholen; vorläufige Mittheilung von A. Butlerow und Stud. M. Ossokin . . . 42

Ueber ammoniakalische Isatinderivate; von Hugo Schiff . . 45

Seite

Ueber Aequivalenzverhältnisse der Eiweifskörper; von Prof. Schwarzenbach in Bern 62

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle :

18. Ueber einige Oxydationsproducte des Naphtalins; von Dr. F. Lossen 71

19. Notiz über die Darstellung des diglycolsauren Kalks; von W. Heintz 91

20. Ueber die Einwirkung des trockenen kohlensauren Natrons auf den Monochloressigsäureäther, über den Diglycolsäureäther und das Diglycolsäurediamid; von Demselben 95

Allotropische Zustände des Arsens; von Anton Bettendorff . 110

Ueber eine neue Reihe von Homologen der Cyanwasserstoffsäure; von A. W. Hofmann 114

Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole; von A. Wurtz 121

Zur Geschichte der Phenole; von L. Dusart 124

Ueber den Isomorphismus des überchlorsauren Thalliums mit dem überchlorsauren Kalium und Ammonium; von H. E. Roscoe 127

Zweites Heft.

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern :

Zweiter Theil. Ueber die Umwandlung der Aminbasen in die zugehörigen einatomigen Alkohole; von Eduard Linnemann 129

Dritter Theil. Umwandlung des Aethylalkohols in Propylalkohol; von A. Siersch 137

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kasan :

4) Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefelamyläthyl; von Dr. Alexander Saytzeff . . . 145

5) Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelmethyl und Schwefeläthyl; von Demselben . . 148

Seite

6) Ueber das Stanndimethyldiäthyl; von Stud. N. Morgunoff 157

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe :

Siebente Abhandlung. Ueber Para-Nitrotoluylsäure und deren Derivate; von F. Beilstein und U. Kreusler . . 163

Zur Kenntnifs der Kohlenwassersoffe der Reihe C_nH_{2n+2}; von Carl Schorlemmer 184

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald :

44) Ueber das Thionessal; von Dr. M. Fleischer . . . 192

Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze; von Franz Ullik 204

Ueber die Synthese des Methylallyls; von A. Wurtz 234

Ueber einige Doppelsalze des Uranidsulfits; von Ludwig Scheller aus Warschau 238

Ueber einen mit dem Aethylamyläther isomeren Aether : das Amylenäthylat, und Beobachtungen bezüglich der Bildung der gemischten Aether; von Reboul und Truchot . . . 241

Untersuchungen über die Isomerie in der Acetylenreihe; von Reboul und Truchot 246

Verbindung von Thalliumchlorür mit Eisenchlorid 250

Zur Kenntnifs des Ceriums 251

Ueber die Synthese des Butylens; von E. T. Chapman . . . 255

Drittes Heft.

Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers; von F. Beilstein. Vierte Abhandlung. Zur Kenntnifs des Xylols :

I. Xylylsulfhydrat (Sulfoxenol) $C_8H_{10}S$; von Dr. H. Yssel de Schepper 257

II. Chlorxylol, Chlortolyl und Derivate; von Dr. A. Vollrath 261

III. Di- und Trichlorxylol; von Dr. W. Holleman . 268

Seite

IV. Nitroxylol, Xylidin und Derivate 271

1. Nitroxylol, $C_8H_9(CO_2)$ 271

2. Xylidin, von Dr. G. Deumelandt . . . 273

3. Di- und Trinitroxylol, von Dr. E. Luhmann 274

Ueber das Aethyl- und Diäthylbenzol; von Rudolph Fittig und Joseph König 277

Ueber die Constitution der Phenylschwefelsäure; von G. Städeler 295

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald:

45) Ueber die Amine des Benzylalkohols; von H. Limpricht 304

Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze; von Franz Ullik (Schluſs) 320

Ueber Constitution und Zusammenhang der organischen Säuren von 3 At. Kohlenstoff; von Dr. H. Wichelhaus (Schluſs) 351

Ueber die chlor- und sauerstoffhaltigen Verbindungen des Niobs und des Tantals; von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost 357

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIV. Bandes erstes Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kasan.

1) Ueber die Derivate von Trimethylcarbinol (von tertiärem Pseudobutylalkohol). Isomerie der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} und der Butylene C_4H_8. Isobutylalkohol (der primäre Pseudobutylalkohol oder Pseudopropylcarbinol);

von *A. Butlerow.*

Das Princip chemischer Structur zur Hülfe nehmend, sieht man die Möglichkeit, aus dem Trimethylcarbinol eine bestimmte Varietät des gesättigten Kohlenwasserstoffs C_4H_{10} und ein besonderes Butylen zu erhalten. Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche, deren Resultate ich im Nachfolgenden mittheile, haben die Richtigkeit solcher theoretischen Schlüsse vollkommen gerechtfertigt. Für diese Versuche mufste ich eine bedeutende Quantität von Trimethylcarbinol bereiten, und im Verlaufe meiner Arbeit bin ich dahin geführt worden, das Jodanhydrid und den essigsauren Aether dieses Alkohols darzustellen. Jene Bereitung und die zwei letztgenannten Substanzen will ich hier vor Allem beschreiben.

Um das für die Darstellung von Trimethylcarbinol nöthige Zinkmethyl in gröfserer Menge zu bereiten, bringe ich in einen grofsen cylindrischen Digestor aus Schmiedeeisen mit einemmale 1 Kilogramm von Methyljodür und so viel von granulirtem und stark angeätztem Zink, dafs das Niveau des Jodmethyls etwa 8 Centimeter unter der Oberfläche des Zinks bleibt. Der Digestor fafst so viel von dieser Mischung, dafs er damit nur bis zur Hälfte gefüllt ist. Nach 24stündigem Erhitzen auf 100° in einem besonders dazu construirten Dampfapparat wird der Digestor stark abgekühlt und die Gase durch ein vorsichtiges Heben der Schraube ausgelassen. Ein neues Erhitzen während vier bis fünf Tagen reicht gewöhnlich aus, um die Reaction zu Ende zu bringen. Nun wird das Zinkmethyl in einen mit trockener Kohlensäure gefüllten Kolben, welcher vorher mit dem Korkstöpsel *) zusammen tarirt worden ist, abdestillirt. Der Kolben mufs so grofs gewählt werden, dafs die ganze Quantität Zinkmethyl auf dem Boden desselben eine Schicht von nur 1 Centimeter Dicke bildet. Da bei dem Mischen von Zinkmethyl mit Chloracetyl eine sehr bedeutende Wärmeentwickelung stattfindet und deswegen ein rasches Abkühlen durchaus nothwendig ist, so ist der bedeutende Inhalt des Kolbens eine wesentliche Bedingung zum Gelingen der Operation; läfst man namentlich die Temperatur der Flüssigkeit sich über eine gewisse Grenze erheben, so wird viel von einer dicken braunrothen Masse gebildet, und es kann sogar eine partielle Zerstörung der Substanz eintreten. — Nach Beendigung der Destillation wird der das Zinkmethyl enthaltende Kolben mit

*) Der gröfseren Sicherheit wegen trägt dieser Kork ein ziemlich weites, doppelt gebogenes und mit zwei Kugeln versehenes Glasrohr. In der Biegung desselben befindet sich etwas Quecksilber, welches als ein Sicherheitsventil dient.

seinem Stöpsel verstopft und gewogen. Es gelingt auf diese Weise, in einer Operation gegen 250 Grm. Zinkmethyl zu erhalten, d. h. eine Menge, welche ungefähr $^3/_4$ der theoretischen ausmacht und etwa 100 Grm. Chloracetyl (auf 2 Mol. 1 Mol.) zur Reaction fordert. — Nach dem Wägen wird der Korkstöpsel des Kolbens gegen einen anderen Korkstöpsel vertauscht. Dieser letztere ist doppelt durchbohrt; die eine der Oeffnungen dient zum Verbinden des Kolbens mit einem trockene Kohlensäure liefernden Apparat, die andere zur Aufnahme eines besonderen Tropfapparats, welcher zum langsamen Zugiefsen von Chloracetyl dient. Dieser Tropfapparat besteht aus zwei zusammengefügten Trichterröhren; der obere Trichter ist kugelförmig und mit einem Hahn versehen; über dem Hahn liegt ein fester Asbestpropfen, welcher den Zufluſs auch dann noch verlangsamen kann, wenn der Hahn unvorsichtigerweise für einen Augenblick zu weit geöffnet werden sollte; die obere enge Oeffnung dieses Trichters wird während der Operation mit einem Kork, durch welchen ein feines Glasröhrchen geht, zugemacht. Das von dem Hahne des Trichters gehende Rohr ist etwa 5 Centimeter lang, und sein unteres zu einer feinen Oeffnung ausgezogenes Ende ist vermittelst eines durchbohrten Korkes in den cylindrischen Trichter des unteren Trichterrohrs so eingelassen, dafs die ausgezogene Spitze in der Mitte dieses zweiten Trichters steht, und dafs man auf diese Weise die Schnelligkeit, mit welcher Chloracetyl tropfenweise zufliefst, beobachten kann. Das Rohr des zweiten Trichters geht durch den Kork in den Kolben hinein; das untere Ende dieses Rohrs ist zu einem Haarröhrchen ausgezogen und taucht ziemlich tief in's Zinkmethyl ein. — Nachdem der Kolben in Eiswasser gestellt und Chloracetyl in den oberen Trichter eingegossen worden, öffnet man den Hahn so weit, dafs das Chloracetyl in kleinen Tropfen fliefst, und zwar *nicht schneller* als zwei Tropfen in

der Secunde. Zur gröfseren Sicherheit ist es rathsam, den Korkstöpsel des Kolbens an den Hals desselben mit einer Schnur anzubinden. Der Kolben selbst, so lange der Zufluſs von Chloracetyl dauert, wird stets sorgfältig abgekühlt und beständig langsam geschüttelt. Ein leises zischendes Geräusch begleitet das Mischen beider Flüssigkeiten und läfst erkennen, ob die untere feine Oeffnung frei ist. Nachdem das Mischen ausgeführt ist, wird der Kolben mit seinem früheren Korkstöpsel zugemacht und zwei bis drei Tage im kalten Wasser stehen gelassen; hierbei erstarrt die Mischung, welche bei gelungener Operation nur schwach gelblich gefärbt ist, zu einer weifsen, aus durchsichtigen Krystallen bestehenden Masse. Die weitere Bearbeitung wird auf die von mir schon früher angegebene Weise ausgeführt *). Zu dem das rohe Trimethylcarbinol enthaltenden Destillate mufs man so lange Wasser zusetzen, bis die davon zuerst entstandene Trübung sich nicht weiter vergröfsert; hierbei wird ein im Wasser unlösliches Oel, welches in dem rohen Trimethylcarbinol stets enthalten ist, ausgeschieden; die vermittelst Abstehenlassen und Filtriren durch ein nasses Filtrum geklärte Flüssigkeit läfst beim Zusatze von Pottasche Trimethylcarbinol aufschwimmen. Es gelang mir auf die beschriebene Weise, gegen 75 Grm. Trimethylcarbinol in einer Operation zu erhalten. — Noch ist zu bemerken, dafs Trimethylcarbinol, indem man dasselbe mit ziemlich fein zerstofsenem geschmolzenem Chlorcalcium zwei bis drei Tage stehen läfst, vollständiger als durch Pottasche entwässert wird. Die beiden Substanzen scheinen eine lockere Verbindung mit einander zu bilden; in der That wird ihre Mischung bald weifs, dick und taigig, das Trimethylcarbinol läfst sich aber schon von

*) Bullet. de la Soc. chim. de Paris 1866, I, p. 17; Zeitschr. für Chemie 1865, S. 614.

dieser Mischung aus dem Wasserbade vollständig abdestilliren, es erstarrt gewöhnlich in der abgekühlten Vorlage sogleich und bleibt auch bei einer kühlen Zimmertemperatur theilweise starr. Beim Aufbewahren einer ziemlich bedeutenden Menge des auf diese Art entwässerten Trimethylcarbinols erhielt ich einmal Krystalle, die ganz durchsichtig, ziemlich gut ausgebildet und gegen 1 Centimeter lang waren. Diese Krystalle stellten, wie es schien, eine Combination des rhombischen Grundprisma's ∞P mit dem Grundpinakoïd $0P$ und dem Brachypinakoïd $\infty \breve{P} \infty$ vor *).

Tertiäres Pseudobutyljodür (*Trimethylcarbinyljodür*), $C_4H_9J = C(CH_3)_3J$, bildet sich sehr leicht und rasch, wenn man Trimethylcarbinol mit Jodwasserstoffgas sättigt oder mit concentrirter rauchender Jodwasserstoffsäure schüttelt. Im letzteren Falle löst sich das Trimethylcarbinol Anfangs auf, es tritt aber sogleich eine kleine Erwärmung der Mischung ein und dieselbe trennt sich in zwei Schichten; hierbei bleibt aber stets eine gewisse Menge Alkohol unverändert. in der Lösung und demgemäfs ist es rathsam, in die Mischung so lange Jodwasserstoffgas zu leiten, bis dieselbe stark zu rauchen anfängt **). Eine stärkere Erwärmung mufs, da das Jodür bei der Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure dadurch zerfällt und Butylen liefert, in allen Fällen vermieden werden. Das aus dem reinen Trimethylcarbinol bereitete, mit Aetzalkali oder zweifach-schwefligsaurem Alkali entfärbte und über Chlorcalcium getrocknete Jodür ist rein. Es stellt ein schweres, in Wasser unlösliches Liquidum vor, welchem

*) Diese annähernde Bestimmung der Krystalle verdanke ich meinem Collegen, dem Docenten der Mineralogie, Herrn Baron v. Rosen.

**) Die bemerkenswerthe Leichtigkeit, mit welcher Trimethylcarbinol in Jodür verwandelt wird, habe ich einmal mit Erfolg benutzt, um Trimethylcarbinol von einer bedeutenden Menge Aethylalkohol abzuscheiden.

ein besonderer, dem von Steinöl nicht unähnlicher Geruch zukommt. Das tertiäre Pseudobutyljodür siedet gegen 98 bis 99°, zersetzt sich aber dabei theilweise; die mit der rectificirten Substanz ausgeführten Bestimmungen ergaben stets einen zu niedrigen Jodgehalt; dagegen enthielt die nicht rectificirte Substanz 69,29 pC. Jod, was der Formel C_4H_9J, welche 69,02 pC. Jod fordert, sehr nahe entspricht; 0,5475 Grm. Jodür lieferten nämlich beim Erhitzen mit einer Lösung von salpetersaurem Silber in einem zugeschmolzenen Rohr 0,7020 Grm. Jodsilber.

Das tertiäre Jodbutyl tauscht sein Jod sehr leicht aus und ist auch sehr geneigt, in das weiter unten beschriebene Butylen und in Jodwasserstoff zu zerfallen. Eine Lösung von Aetzkali in starkem Weingeist fängt auf dasselbe schon bei geringer Erwärmung einzuwirken an, indem das Jodür dadurch hauptsächlich in der letzterwähnten Richtung zersetzt wird. Mit einer Lösung von Aetzkali in sehr schwachem Alkohol dagegen giebt das Jodür viel Trimethylcarbinol und wenig Butylen; ebenso, obgleich viel langsamer, wirkt die wässerige Kalilauge. Mit trockenem Silberoxyd reagirt das Jodür explosionsartig; beim Schütteln mit feuchtem Silberoxyd und Wasser wird es ruhig und schnell in das Trimethylcarbinol verwandelt, indem zugleich immer auch etwas Butylen gebildet wird. Die Leichtigkeit, mit der dieser Kohlenwasserstoff als secundäres Product bei den doppelten Zersetzungen von tertiärem Pseudobutyljodür entsteht, und die weiter unten beschriebene Verwandlung dieses Butylens rückwärts in Jodür, machen das Trimethylcarbinol dem sogenannten Butylenhydrat, Amylenhydrat u. s. w., welche secundäre Alkohole vorstellen, sehr analog.

Essigsaures tertiäres Pseudobutyl wird leicht erhalten, wenn man das beschriebene Jodür allmälig mit gepulvertem, vorher mit starker Essigsäure angefeuchtetem essigsaurem

Silber mischt. Die Reaction tritt sogleich ein und wird von Wärmeentwickelung und Bildung einer gewissen Menge Butylen begleitet. Nach beendeter Einwirkung wird das Gemisch der Destillation unterworfen; man setzt zum Destillat, das die gebildeten Aether und Essigsäure enthält, etwas essigsaures Silber und destillirt wieder so viel ab, dafs das Volum der übergegangenen Portion ungefähr eben so grofs sei, wie das des verbrauchten Jodürs. Der Zusatz von ein wenig Wasser zu diesem letzteren Destillat läfst die essigsaure Verbindung als eine leichtere Oelschicht aufschwimmen. Mit Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet stellt die Substanz eine farblose ätherische Flüssigkeit vor, welche einen besonderen aromatischen, an Essigsäure und Münze erinnernden Geruch besitzt und von viel Wasser aufgelöst wird. Der Haupttheil des Aethers ging bei der Rectification gegen 96° über. Die Fraction, welche zwischen 93 und 98° gesammelt wurde, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1932 Grm. Substanz lieferten 0,4362 Kohlensäure und 0,1885 Wasser, oder in Procenten:

	Versuch	Theorie für $C_6H_{12}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$
C	61,59	62,06
H	10,55	10,34.

Beim Erhitzen in zugeschmolzener Glasröhre mit concentrirtem Barytwasser zersetzt sich das essigsaure tertiäre Pseudobutyl langsam aber vollständig, indem essigsaurer Baryt und das nach seinem Geruch und Krystallisationsvermögen leicht erkennbare Trimethylcarbinol entstehen.

Ein Versuch, denselben essigsauren Aether durch Einwirkung von Chloracetyl auf Trimethylcarbinol zu bereiten, gelang schlecht, weil dabei zugleich tertiäres Pseudobutylchlorür gebildet wurde. Diese Bildung erklärt sich aus der

grofsen Leichtigkeit, mit welcher Trimethylcarbinol in seine Haloïdanhydride übergeht.

Für die Formel C_4H_{10} des gesättigten Kohlenwasserstoffs sind zwei Fälle chemischer Structur theoretisch möglich :

$$\begin{cases} CH_2(CH_3) \\ CH_2(CH_3) \end{cases} \quad \text{und} \quad CH(CH_3)_3.$$

Diese Structurfälle kann man z. B. finden, indem man einen Kunstgriff anwendet. Denkt man sich namentlich den Körper C_4H_{10} durch Austausch von Wasserstoff im Sumpfgase (Formen) gegen einfachere Alkoholradicale entstanden, so hat man :

Propylformen	Aethylmethylformen	Trimethylformen
$CH_3(C_3H_7)$	$CH_3(CH_3)(C_2H_5)$	$CH(CH_3)_3$.

Da aber zwei verschiedene, der Formel C_3H_7 entsprechende Radicale — Propyl und Pseudopropyl — existiren, so müssen der ersten der so eben angeführten Formeln zwei Fälle der Substitution entsprechen, und wollte man bei schematischer Ableitung der Substitutionsformeln bleiben, so müfste man glauben, dafs vier isomere Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} möglich seien. Geht man aber auf die nur ein Atom Kohlenstoff enthaltenden Gruppen zurück und stellt man abermals jedes Radical als durch Austausch des Wasserstoffs im Methyl gegen Methyl vor, so gestalten sich die vier erwähnten Fälle folgendermafsen :

1) Propylformen	2) Pseudopropylformen	3) Methyläthylformen	4) Trimethylformen
$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2[CH_2(CH_3)] \end{cases}$	$\begin{cases} CH_3 \\ CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases}$	$CH_2\begin{cases} CH_2(CH_3) \\ CH_3 \end{cases}$	$CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$

Betrachtet man nun die Ordnung, in welcher die einzelnen Elementaratome in diesen Fällen chemisch mit einander zusammenhängen, d. h. die chemische Structur der Molecule, so gewinnt man leicht die Ueberzeugung, dafs die Formeln 1) und 3) eine und dieselbe Bindungsart versinn-

lichen, und dafs andererseits die Formeln 2) und 4) auch unter sich identisch sind. Die Zahl der theoretisch-möglichen isomeren Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} wird auf diese Weise auf *zwei* reducirt und man hat für dieselben die zwei oben angeführten Formeln, wie ich es schon vor längerer Zeit wiederholt ausgesprochen habe *). Die eine der diesen zwei

---

*) Zeitschr. f. Chem. 1864, S. 529; Bull. de la soc. chim. de Paris 1866, p. 27; vgl. auch Butlerow, Lehrbuch zur Einleitung u. s. w. § 105 (Seite 151 der russischen Ausgabe). An den angegebenen Orten habe ich auch die theoretisch-möglichen Structurfälle des Kohlenwasserstoffes C_5H_{12} gegeben. Einer derselben $C(CH_3)_4$ ist dem Falle $C(CH_3)_2(C_2H_5)_2$ vollkommen analog; ein Kohlenwasserstoff, dem diese letztere Structur zukommt, ist aber vor kurzem von Friedel und Ladenburg entdeckt worden (Compt. rend. LXIII, 1083 [diese Annalen CXLII, 310]). Es versteht sich von selbst, dafs, wenn einmal die Formel $C(CH_3)_4$ gegeben ist, so mufs auch der Structurfall $C(CH_3)_2(C_2H_5)_2$ vorausgesehen werden; Friedel und Ladenburg haben aber, wie es scheint, aufser Acht gelassen, dafs Ansichten, denen die von ihnen neulich ausgesprochenen ganz analog sind, von mir schon viel früher dargelegt worden. — Ich mufs überhaupt bemerken, dafs in der chemischen Literatur der letzten Jahre nicht selten solche Gedanken, die ich schon publicirt habe, wie es scheint, als neu und originell (ohne Citate) vorkamen. So führt z. B. H. L. Buff in seinem Buche (Grundlehren u. s. w.) das Princip chemischer Structur durch; er ist unter anderen auch zu denselben Structurfällen des Kohlenwasserstoffes C_4H_{10}, wie ich, gelangt. Indem er aber in dem Vorworte die Namen der Chemiker, deren Arbeiten er benutzt hat, anführt, erwähnt er meiner Ansichten gar nicht. H. L. Buff behauptet, die von ihm jetzt befolgte Anschauungsweise schon im Jahre 1858 ausgedrückt zu haben; ein aufmerksamer Leser wird aber erkennen, dafs H. L. Buff zu jener Zeit durch seine Formeln nicht die Bindungsart *aller* im Molecul befindlichen Elementaratome auszudrücken suchte. Auch Lothar Meyer läfst sich, indem er seine Betrachtungen über die freie Affinität im Allgemeinen und die Isomerie der ungesättigten Derivate des Radicals $(C_3H_3)'''$ darlegt (diese Annalen CXXXIX, 286), offenbar durch dieselben Gedanken leiten, die ich einige Monate früher aussprach (Zeitschrift für Chemie 1865, S. 634). Weiter kommt z. B. auch

Formeln entsprechenden Substanzen — das *Diäthyl* (Aethyl Frankland's) $\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}CH_2(CH_3)\\CH_2(CH_3)\end{matrix}\right.$ ist schon lange bekannt, und die Versuche von Schöyen *) haben gezeigt, dafs diesem Körper auch mit vollem Rechte der Name (normaler) Butylwasserstoff gegeben werden kann. Schöyen erhielt nämlich aus dem Diäthyl den normalen, durch Oxydation gewöhnliche Buttersäure liefernden Butylalkohol. Es stand zu erwarten, dafs der zweite Kohlenwasserstoff C_4H_{10} — das *Trimethylformen* $CH(CH_3)_3$ — bei der Substitution des Wasserrestes im Trimethylcarbinol durch ein Atom Wasserstoff entstehen solle, und diese Erwartung ist nun durch meine Versuche bestätigt worden.

Das *Trimethylformen* wird erhalten, wenn man das tertiäre Pseudobutyljodür, metallisches Zink und Wasser zugleich einwirken läfst. Das Jodür mufs allmälig in kleineren Portionen in den, gekörntes Zink und Wasser enthaltenden Kolben

---

Lieben (diese Annalen CXLI, 236) zu denselben Ansichten über die Structur der isomeren Butylalkohole, die ich schon vor mehr als zwei Jahren veröffentlichte (siehe Zeitschr. für Chemie 1864, S. 393).

Die Beurtheilung der gegenseitigen chemischen Bindungsweise der Elementaratome im Molecul (das Princip chemischer Structur) wird mehr und mehr zur Hauptgrundlage der meisten theoretischen Speculationen in der neueren Chemie; auf die Nothwendigkeit dieser Beurtheilung habe ich aber schon im Jahre 1861 (siehe Zeitschr. f. Chemie 1861, S. 549. Einiges über die chem. Structur der Körper; vorgetr. in der chem. Section der 36. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte zu Speyer, am 19. September. Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1861, S. 333) hingewiesen, und ich halte mich nun für berechtigt zu behaupten, dafs mir ein bedeutender Theil der Priorität in Betreff der vollständigen und consequenten Durchführung des erwähnten Princips gehört. Diese meine Behauptung wird man, wie ich hoffe, als begründet finden, sobald man eine nähere Bekanntschaft mit meinen seit dem Jahre 1861 erschienenen Abhandlungen macht.

*) Diese Annalen CXXX, 233.

gegeben werden. Dabei wartet man jedesmal ab, bis die Hauptreaction vorüber ist. Einige Minuten nach dem Zugiefsen von Jodür fängt die mit bemerkbarer Wärmeentwickelung begleitete Reaction von selbst an; erwärmt man, so tritt sie noch schneller ein. Zuweilen wird die Einwirkung so stark, dafs man abkühlen mufs. Es zeigen sich dabei Anfangs kleine Gasblasen auf der Oberfläche der Zinkkörner; diese Blasen wachsen rascher und rascher, bis zuletzt eine starke Gasentwickelung eintritt. Es wird dabei sehr wenig Zinkoxydhydrat gebildet, so dafs man annehmen mufs, nur ein unbedeutender Theil zersetze sich gemäfs der Gleichung:

$$2\,C_4H_9J + 2\,Zn + 2\,H_2O = 2\,C_4H_{10} + ZnJ_2 + ZnH_2O_2.$$

In der That, es wird ungefähr die Hälfte des sich bildenden Gases von Brom begierig absorbirt. Diese Hälfte stellt, wie ich es durch Versuche dargethan habe, die weiter unten beschriebene Butylenvarietät vor, und demgemäfs kann die Hauptreaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2\,C_4H_9J + Zn = C_4H_{10} + C_4H_8 + ZnJ_2.$$

Auf der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit im Kolben sammelt sich hierbei etwas Oel, das die Fähigkeit besitzt, sich mit Brom zu vereinigen und wahrscheinlich ein Product der Polymerisirung von Butylen ist.

Das Gasgemisch, nachdem dasselbe zuerst mit Brom und dann, zur Entfernung von Bromdämpfen, mit Aetzkali bearbeitet worden, läfst ein farbloses, beim Anzünden mit heller, etwas rufsender Flamme brennendes Gas zurück. — Die Gasanalyse zeigte, dafs demselben die Formel C_4H_{10} zukommt. Da bei der Darstellung dieses Gases ein wiederholtes Bearbeiten über Wasser nicht umgangen werden konnte, so konnte dasselbe natürlich nicht absolut rein sein.

	Volum des Gases im Zustande der Trockenheit bei 0° unter 1m Druck	
	1.	2.
Gas	20,4	17,4
Gas mit Sauerstoff	429,4	440,2
Nach der Explosion	361,7	381,4
Nach der Entfernung der Kohlensäure	283,5	315,4,

oder auf 1 Vol. des analysirten Gases :

	Versuche		Theorie für C_4H_{10}
	1.	2.	
Verminderung des Volums bei der Explosion . .	3,3	3,4	3,5
Volum der Kohlensäure .	3,8	3,8	4,0.

Um den erhaltenen Kohlenwasserstoff mit Diäthyl zu vergleichen, wurde dieses letztere nach der Methode von Schöyen (siehe oben a. a. O.) bereitet. Die Gasanalyse von Diäthyl gab folgende Zahlen :

	Volum des Gases im Zustande der Trockenheit bei 0° unter 1m Druck	
	1.	2.
Gas	13,9	14,3
Gas mit Sauerstoff	341,8	382,3
Nach der Explosion	292,8	333,9
Nach der Absorption der Kohlensäure	238,5	280,1,

oder auf 1 Vol. des analysirten Gases :

	Versuche	
	1.	2.
Verminderung des Volums bei der Explosion	3,5	3,3
Volum der Kohlensäure	3,9	3,7.

Die Isomerie der beiden Kohlenwasserstoffe — Trimethylformen und Diäthyl — äufsert sich schon ganz deutlich in der Verschiedenheit ihres Verhaltens bei der Ueberführung derselben in den flüssigen Zustand durch Druck oder durch Abkühlung. Die Condensationsversuche wurden mit möglichst reinen und trockenen Gasen ausgeführt. Zu diesen Versuchen, ebenso wie für die Analysen, wurden die Gase län-

gere Zeit in Berührung mit einer mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchteten Kohlenkugel gelassen. Zur Condensation durch Druck diente ein Oerstedt'sches Piezometer; die Gase befanden sich über Quecksilber und die Temperatur war 17,5° bis 18,0°. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

	Druck in Atmosphären:				
	circa $2^1/_4$	circa $2^1/_2$	circa 3	circa $3^1/_2$	circa 4
Trimethylformen	nicht condensirt	nicht condensirt	es zeigen sich Tropfen	viel Flüssigkeit	wenig Gas nachgeblieben
Diäthyl . . .	es zeigen sich Tropfen	viel Flüssigkeit	wenig Gas nachgeblieben	noch weniger Gas	fast vollständige Condensation

Dieser Versuch wurde nun wiederholt, indem die beiden Gase in Berührung mit trockenem Aetzkali oder mit den mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchteten Kohlenstücken waren. Das Resultat blieb stets dasselbe: das Diäthyl liefs sich immer viel leichter als Trimethylformen condensiren.

Bei der Condensation durch Abkühlung wurde eine nicht minder characteristische Differenz gefunden. Dazu wurden auch möglichst reine und trockene Gase verwendet. Die Eprouvette, die das Gas über Quecksilber enthielt, schwamm vertical in einem Glascylinder mit Quecksilber. Der obere Theil dieses Cylinders war mit Weingeist gefüllt, so dafs der obere, das Gas enthaltende Theil der Eprouvette von dieser letzteren Flüssigkeit umgeben war; in den Weingeist tauchte ein Thermometer. Bei der Barometerhöhe von 747,3^{mm} (reducirt auf 0°) fing hierbei das Trimethylformen an bei circa — 17° in den flüssigen Zustand überzugehen. Da Diäthyl sich durch Druck viel leichter als Trimethylformen condensiren liefs, anderseits aber Diäthyl nach der Angabe von Frankland erst unter — 20° flüssig wird, so konnte das erlangte Re-

sultat nicht anders als auffallend erscheinen. Ein weiterer Versuch hat jedoch bald diesen Umstand aufgeklärt und die Irrigkeit der Angabe Frankland's gezeigt. Bei der Barometerhöhe von 765,0^{mm} (reducirt auf 0°) fing die Condensation von Diäthyl schon bei + 1° an und bei — 2° war dieselbe vollständig, während im Trimethylformen zu derselben Zeit sich erst bei — 15° Tropfen zeigten und die vollständige Condensation gegen — 20° eintrat. Dieser Versuch wurde dann noch bei der Berührung der zu condensirenden Gase mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure wiederholt, und das Resultat war das nämliche. Der Irrthum von Frankland kann vielleicht dadurch einigermafsen erklärt werden, dafs dieser Chemiker, indem er Diäthyl durch Kälte zu condensiren suchte, nicht den reinen Körper, sondern ein Gemisch desselben mit anderen Gasen durch stark abgekühlte Röhren streichen liefs, und nachdem auf diese Weise keine Condensation hervorgebracht wurde, hat Frankland die Condensationstemperatur nach den Resultaten der Condensationsversuche durch Druck berechnet (siehe diese Annalen LXXI, 171).

Nach dem Ergebnisse der beschriebenen Versuche bleibt also kein Zweifel darüber, dafs Trimethylformen und Diäthyl unter sich *nicht identisch*, sondern nur *isomer* sind. Man sieht auch zugleich, dafs hier, wie es auch im Allgemeinen zu sein scheint, diejenigen Molecule, deren Radicale als einfachere Alkoholradicale $(C_nH_{2n+1})'$ enthaltend angesehen werden können, flüchtiger sind. Man weifs in der That, dafs der secundäre Butylalkohol (Butylenhydrat von de Luynes) flüchtiger als der Gährungsbutylalkohol und der tertiäre Butylalkohol flüchtiger als diese beiden ist; ferner ist auch der secundäre Propylalkohol flüchtiger als der normale, die Isobuttersäure flüchtiger als die Buttersäure u. s. w.

Ein besonderes Interesse bot das Studium der chemischen Verwandlungen beider isomeren Substanzen. Mit Rücksicht auf die schon oben erwähnten Versuche von Schöyen habe ich die Kohlenwasserstoffe der Einwirkung von Chlor und Brom unterworfen. Das Bromiren führte zu keinem entschiedenen Resultat; das Brom wirkte (beim Tageslichte) auf Trimethylformen rascher als auf Diäthyl; aus beiden Gasen entstand ein sehr ähnliches schweres, ölförmiges, schwerflüchtiges Product, welches meistentheils aus den höher gebromten Derivaten bestand; es wurde nämlich zu diesen Versuchen auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff 1 Mol. Brom genommen, und jedesmal blieb eine bedeutende Menge des ersteren unverändert.—Ein abweichendes Verhalten beider isomeren Kohlenwasserstoffe stellte sich aber beim Studium ihrer gechlorten Producte heraus. Um möglichst viel von einfach-gechlortem Derivate zu erhalten, wurden 10 Vol. eines jeden Kohlenwasserstoffs mit 9 Vol. Chlor im Dunkeln, in Flaschen aus weifsem Glase, gemischt und die fertige Mischung der Einwirkung vom Tageslichte ausgesetzt. Die Reaction verlief in wenigen Stunden und in beiden Flaschen bildete sich ein schweres Oel und viel Chlorwasserstoff. Trotz Allem enthielt aber diefs Oel doch viel von höher gechlorten Producten; der procentische Chlorgehalt beider Flüssigkeiten war nahezu gleich und überstieg etwas noch den, welcher der Formel $C_4H_8Cl_2$ entspricht. Das aus dem Trimethylformen erhaltene gechlorte Product, nachdem dasselbe über Chlorcalcium getrocknet worden, gab bei der Destillation aus dem Wasserbade etwas Destillat, welches *leichter* als Wasser war; die Menge des entsprechenden, aus dem gechlorten Diäthyl, unter denselben Bedingungen erhaltenen Destillats war geringer und das Destillat *schwerer* als Wasser. — Bei 24stündigem Erhitzen auf 100° des aus dem Trimethylformen erhaltenen rohen gechlorten Products

in einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser hatte ein Theil des Products sich aufgelöst (siehe weiter unten über die Einwirkung von Wasser auf die Chloranhydride der Alkohole), und die wässerige Lösung enthielt freie Salzsäure und Trimethylcarbinol. Durch Abdestilliren eines Theiles der Lösung und durch Sättigen des Destillats mit Pottasche war es leicht, diesen letzteren Körper abzuscheiden und nach seinem Aussehen, Geruch und nach dem characteristischen Krystallisationsvermögen sicher zu erkennen. Bei derselben Bearbeitung des gechlorten, aus Diäthyl erhaltenen Products wurde keine bemerkbare Quantität von alkoholischer Substanz erhalten. Zur gröfseren Sicherheit habe ich diesen letzteren Versuch im gröfseren Mafsstabe wiederholt; eine ziemlich bedeutende Menge Diäthyl wurde mit Chlor auf die Weise zusammengebracht, dafs beide Gase in einen umgekehrten, mit dem Halse in Wasser umgestürzten Kolben durch einen Seitentubulus einströmten. Der Kolben befand im vollen Tageslichte und der Gasstrom wurde so regulirt, dafs der Ueberschufs von Chlor im Kolben möglichst vermieden war. Das gechlorte ölige Product wurde auf diese Art in einer ziemlich bedeutenden Quantität gewonnen; sein flüchtigerer, bei der Destillation unter 105° übergegangener Theil war schwerer als Wasser und dem Volume nach etwa achtmal so grofs, wie die Menge jenes gechlorten rohen, aus Trimethylformen gewonnenen Products, welches mit Wasser Trimethylcarbinol geliefert hatte. Es versteht sich von selbst, dafs dieser flüchtigere Theil die ganze Menge des gebildeten einfach-gechlorten Products, welches einen Alkohol liefern konnte, enthalten mufste; trotzdem war nach 24stündigem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser fast gar nichts davon aufgelöst und die Menge des Products, welches aus der wässerigen Lösung abgeschieden werden konnte, so gering, dafs die nähere Bestimmung seiner Natur unmöglich war;

es wurde nur festgestellt, dafs dasselbe sogar bei der Abkühlung in einer Mischung von Schnee und Kochsalz flüssig blieb.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethylformen wird also zunächst dasjenige Wasserstoffatom substituirt, welches mit dem die übrigen drei Kohlenstoffatome bindenden Kohlenstoffatom vereinigt ist, d. h. das Wasserstoffatom, welches dem am Wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatome gehört:

$$CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + Cl_2 = CCl\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + HCl$$

und

$$CCl\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O = \begin{matrix}C(CH_3)_3\\H\end{matrix}\Big\}O + HCl.$$

Im Diäthyl dagegen wird, wie es die Versuche von Schöyen zeigen, der Wasserstoff in einer der zwei Gruppen CH_3 ersetzt, d. h. eines derjenigen Wasserstoffatome, die mit den am Meisten hydrogenisirten Kohlenstoffatomen zusammenhängen:

$$\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2\\CH_3\end{cases} + Cl_2 = \begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_2Cl\end{cases} + HCl.$$

Demgemäfs führen auch die doppelten Zersetzungen des letzteren gechlorten Körpers zur Bildung von normalem Butylalkohol.

Dafs die zwei Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} nicht identisch, sondern nur isomer sind, kann nicht bezweifelt werden. Sie stellen das erste Beispiel vor *), in welchem die Isomerie

*) Den zweiten Fall der bekannten Structur eines Grenzkohlenwasserstoffs stellt der schon oben erwähnte, von Friedel und Ladenburg entdeckte Kohlenwasserstoff C_7H_{16}. Dieser Kohlenwasserstoff ist bedeutend später als Trimethylformen dargestellt. Ueber diesen letzteren habe ich schon im Sommer 1866 berichtet. (Siehe Butlerow, Lehrbuch z. Einleit. u. s. w. § 289, S. 611 der russischen Ausgabe.)

der Grenzkohlenwasserstoffe vorausgesehen und vollkommen durch eine bestimmte und bekannte Verschiedenheit der chemischen Structur der Molecule erklärt worden ist.

Ich habe schon früher die Meinung ausgesprochen *), dafs das Butylen, welches aus dem Trimethylcarbinol entsteht, eine besondere chemische Structur besitzen mufs, und namentlich :

$$C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2\end{cases}$$

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche lassen keinen Zweifel über die Richtigkeit dieser Voraussetzung und zeigen zugleich, dafs die untersuchte Butylenvarietät verschieden ist von dem bei der Destillation fetter Oele entstehenden Butylen (Ditetryl, von Faraday) und dem Butylen, welches durch die Verwandlungen des Erythrits (de Luynes) erhalten wird. Diese zwei Butylene sind vielleicht auch isomer mit einander und diese Isomerie würde den Unterschied erklären, welcher zwischen den Condensationstemperaturen beider Gase zu existiren scheint. Weitere Untersuchungen müssen diese Verhältnisse aufklären und zur Bestimmung der Natur der Butylene anderer Abkunft dienen. Dasjenige Butylen aber, welches nach Kolbe bei der Electrolyse von valeriansaurem Kalium erhalten wird, hoffe ich bald näher untersuchen zu können.

Die theoretisch möglichen Structurfälle des Butylenmoleculs findet man leicht, indem man die Formeln der Butylenvarietäten von den Formeln der vier isomeren Butylalkohole derivirt :

---

*) Bullet. de la soc. chim. de Paris 1866, p. 80; Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 617.

Normaler Butylalkohol (Propylcarbinol) 1. 1ª. 1ᵇ. 2.

$$\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ H \end{Bmatrix} O - H_2O = \begin{Bmatrix} CH_2' \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2' \end{Bmatrix} \text{ oder } = \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH' \\ CH_2 \\ CH_2' \end{Bmatrix} \text{ oder } = \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH' \\ CH_2' \end{Bmatrix} \text{ oder } = \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH'' \end{Bmatrix}$$

Primärer Pseudobutylalkohol (Pseudopropylcarbinol) 3. 3ª. 4.

$$\begin{Bmatrix} CH \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix} \\ CH_2 \\ H \end{Bmatrix} O - H_2O = \begin{Bmatrix} CH \begin{Bmatrix} CH_2' \\ CH_3 \end{Bmatrix} \\ CH_2' \end{Bmatrix} \text{ oder } = \begin{Bmatrix} C' \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix} \\ CH_2' \end{Bmatrix} \text{ oder } = \begin{Bmatrix} C \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix} \\ CH'' \end{Bmatrix}$$

Secundärer Butylalkohol (Methyläthylcarbinol) 5. 6.

$$CH \begin{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2(CH_3) \end{Bmatrix} O \\ H \end{Bmatrix} - H_2O = CH' \begin{Bmatrix} CH_2' \\ CH_2(CH_3) \end{Bmatrix} \text{ oder } = CH' \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2(CH_2') \end{Bmatrix}$$

7. 8.

$$\text{oder } = CH' \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH'(CH_3) \end{Bmatrix} \text{ oder } = C' \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2(CH_3) \end{Bmatrix}$$

Tertiärer Butylakohol (Trimethylcarbinol) 9.

$$C \begin{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix} O \\ H \end{Bmatrix} - H_2O = C \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2 \end{Bmatrix}$$

Betrachtet man nun genauer die durch 12 angeführte Formeln versinnlichte chemische Structur, so bemerkt man leicht, dafs der Fall 1ª identisch mit dem Falle 6, der Fall 1ᵇ identisch mit dem Falle 5 und der Fall 3ª identisch mit dem Falle 9 ist. Die Zahl der Structurfälle des Moleculs C_4H_8'' und somit auch die Zahl der isomeren Butylene wird also auf *neun theoretisch* mögliche zurückgeführt, von denen einige vielleicht *nicht existenzfähig* sind.

Butylen aus dem Trimethylcarbinol, $C \begin{Bmatrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{Bmatrix}$ wird sehr leicht erhalten, da das Trimethylcarbinol und seine Derivate, gleich einigen secundären Alkoholen (Butylenhydrat, Amylenhydrat u. s. w.), eine grofse Neigung zu zerfallen besitzen.

Am Besten stellt man dieses Butylen aus dem tertiären Pseudobutyljodür dar, indem das letztere in starkem Weingeist gelöst und die Lösung mit einem Ueberschufs alkoholischer Aetzkalilösung versetzt wird. Die Reaction beginnt, sobald man die Mischung etwas erwärmt, und schreitet von selbst weiter, indem in der Flüssigkeit eine reichliche Abscheidung kleiner weifser Krystalle von Jodkalium stattfindet. Die Einwirkung ist zuweilen so stark, dafs man genöthigt wird, den Kolben von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser einzutauchen; zuletzt mufs man aber, um das aufgelöste Gas auszutreiben, die Mischung bis zum Sieden erhitzen. Das Gas geht zuerst durch ein abgekühltes Fläschchen, welches etwas Wasser enthält, und dann durch einen mit Wasser angefüllten Kugelapparat. In dem abgekühlten Fläschchen sammelt sich auf der Oberfläche des Wassers etwas ölige Flüssigkeit, deren unter 70° siedender Theil die Fähigkeit besitzt, sich mit Brom direct zu vereinigen. Dieser Theil stellt wahrscheinlich Polymere von Butylen vor. Der andere gegen 72° siedende Theil derselben Flüssigkeit verbindet sich mit Brom nicht; er besitzt einen besonderen aromatischen Geruch und ist ohne Zweifel nichts anderes als der gemischte Aether des Aethyls und des tertiären Butyls $\left.\begin{matrix}C(CH_3)_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Bei der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure hat diese letztere Substanz in der That ein ölförmiges Jodür geliefert, dessen einer Theil zwischen 70 und 80° überdestillirte und nach Jodäthyl roch, während der andere höher siedende Theil den Geruch von tertiärem Pseudobutyljodür besafs. — Das bei der beschriebenen Reaction erhaltene, durch längere Berührung mit einer Aetzkalikugel gereinigte Gas erwies sich bei der Analyse als ziemlich reines Butylen; die unbedeutende darin enthaltene Beimischung bestand wahrscheinlich aus Luft und Dämpfen der Polymeren von Butylen.

	Gasvolum im Zustande der Trockenheit bei 0^0 unter 1^m Druck
Gas	12,7
Gas und Sauerstoff	387,5
Nach der Explosion	350,6
Nach der Absorption von Kohlensäure	297,9,

oder auf 1 Vol. des analysirten Gases :

	Versuch	Theorie für C_4H_8
Volumverminderung bei der Explosion	2,9	3,0
Kohlensäurevolum	4,1	4,0.

Die in Rede stehende Butylenvarietät besitzt einen unangenehmen, dem Leuchtgase analogen Geruch; beim Anzünden verbrennt dieser Kohlenwasserstoff mit einer stark leuchtenden rufsenden Flamme; concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Jodwasserstoffsäure absorbiren ihn sehr rasch. Bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 18^0) fordert das Gas 2 bis $2^1/_2$ Atmosphären Druck, um zur Flüssigkeit condensirt zu werden; der Siedepunkt des flüssigen Kohlenwasserstoffs liegt bei -7^0 bis -8^0 unter dem Drucke von $752{,}5^{mm}$ (auf 0^0 reducirt). Diese letztere Bestimmung war auf die Weise ausgeführt, dafs eine gewisse Menge des über Quecksilber gesammelten trockenen Gases durch Abkühlung in den flüssigen Zustand übergeführt und die Flüssigkeit der Verdampfung überlassen wurde, während der untere Theil eines Thermometers in die das flüssige Butylen enthaltende, oben dazu mit einer Oeffnung versehene Eprouvette hindurchging. Die Verschiedenheit der Kochpunkte zeigt schon deutlich, dafs das von mir dargestellte Butylen mit dem Butylen aus Erythrit nicht identisch, sondern nur isomer ist; das letztere Butylen siedet nämlich nach Beobachtungen von de Luynes bei $+3^0$. Diese Isomerie ist aber durch die Verschiedenheit der chemischen Verwandlungen beider Butylene vollkommen bewiesen. Das Butylen aus Trimethylcarbinol, ebenso wie das Butylen aus Erythrit, wird, indem es sich mit Jodwasser-

stoff verbindet, in ein Butyljodür C_4H_9J verwandelt; das aus dem de Luynes'schen Butylen entstehende Jodür stellt aber das Jodanhydrid des secundären Butylalkohols (Butylenhydrat) vor, während das von mir entdeckte Butylen dabei das tertiäre Pseudobutyljodür, welches mit dem oben beschriebenen, direct aus dem Trimethylcarbinol entstehenden identisch ist, liefert. — Bei der Behandlung des aus dem letzteren Butylen erhaltenen Jodürs mit feuchtem Silberoxyd und Wasser wurde nämlich Trimethylcarbinol mit allen seinen characteristischen Eigenschaften erhalten, während bei der Einwirkung von essigsaurem Silber und Essigsäure essigsaurer Aether entstand, der mit dem oben beschriebenen, zum Vergleiche dargestellten essigsauren tertiären Pseudobutyl ganz identisch war. — Es gelingt, auch dieses Butylen vermittelst Schwefelsäure in Trimethylcarbinol überzuführen. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff rasch unter bedeutender Wärmeentwickelung absorbirt und in eine Flüssigkeit verwandelt. Diese Flüssigkeit besitzt einen hohen Siedepunkt, verbindet sich direct mit Brom und stellt ohne Zweifel Butylenpolymere von bedeutender Moleculargröfse vor. — Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, absorbirt das Butylen fast gar nicht; eine Mischung aus 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser aber löst es, wobei fast gar kein Oel gebildet wird, und die Lösung enthält Trimethylcarbinol, welches durch Zusatz von Wasser, Destillation und Zufügen von Pottasche zum Destillat gewonnen werden kann. — Man kann auch umgekehrt aus dem Trimethylcarbinol, durch Einwirkung von Schwefelsäure, Butylen entstehen lassen. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert Trimethylcarbinol beim vorsichtigen Mischen eine trübe Flüssigkeit, in welcher beim Erhitzen ein Oel schwimmt. Dieses letztere scheint aus Butylenpolymeren von bedeutender Moleculargröfse zu bestehen. Eine Schwefelsäure,

die vorher mit gleichem Volum Wasser verdünnt worden ist, wirkt auf das Trimethylcarbinol beinahe auf dieselbe Weise; eine mit 2 Vol. Wasser verdünnte Säure löst aber das Trimethylcarbinol ohne sich zu trüben, und beim Erhitzen dieser Lösung entwickelt sich Butylen, indem zugleich ölförmige, theils leichtflüchtige Polymere entstehen *). Diese letzteren besitzen wahrscheinlich keine bedeutende Moleculargröfse, und im Allgemeinen scheint der Condensationsgrad der entstehenden Polymere der Energie der polymerisirenden Wirkung direct proportional zu sein.

Die Identität des bei Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Butylens mit dem aus dem tertiären Butyljodür erhaltenen wurde dadurch erkannt, dafs das erstere ebenso wie das letztere mit Jodwasserstoff das eben genannte Jodür lieferte, aus welchem ferner, vermittelst Silberoxyd, Trimethylcarbinol erhalten wurde. Dieselben Verwandlungen dienten zur Bestimmung der Natur vom Butylen, welches, wie oben erwähnt, zusammen mit dem Trimethylformen, bei der Einwirkung von tertiärem Pseudobutyljodür auf Zink und Wasser gebildet wird.

Die Entstehungsweise der von mir entdeckten Butylenvarietät und ihre Verwandlungen bestätigen die Formel $C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2\end{matrix}\right.$. Diese letzteren zeigen zugleich, dafs bei der Addition von Jodwasserstoff das Haloïdatom sich mit dem nichthydrogenisirten Kohlenstoffatome vereinigt :

$$C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2\end{matrix}\right. + HJ = CJ(CH_3)_3.$$

*) Die schwefelsauren Lösungen, ob dieselben durch Absorption von Butylen oder durch Auflösen von Trimethylcarbinol erhalten sind, nehmen, wenn dieselben mit Wasser verdünnt und erwärmt werden, eine intensive violettrothe Färbung an. Diese Färbung wird durch Alkalien vernichtet und von Säuren nicht wieder hergestellt.

Es scheint auf den ersten Blick natürlich, dafs ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, indem er sich mit einem Wasserstoffatom und dem Wasserreste vereinigt, denselben Alkohol liefert, aus dem er durch Verlust von Wasser entstand. Eine solche Verwandlungsart findet man in der That bei dem Aethylen und bei dem Butylen von de Luynes; hierzu gehört auch die beschriebene Metamorphose der von mir dargestellten Butylenvarietät. Dafs dem aber nicht immer so ist, beweist schon das Amylen, aus welchem man nicht den Amylalkohol, sondern das Amylenhydrat erhält. Alles dieses erscheint sehr verständlich, wenn man die chemische Structur der Kohlenwasserstoffmolecule der Betrachtung unterzieht, und es wird dann sogar möglich, den wahrscheinlichen Gang der Verwandlung vorauszusehen. So ist es z. B. nicht schwer zu verstehen, dafs wenn die Addition von Wasserstoff und Wasserrest zum Butylen $C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases}$ nicht in der oben beschriebenen, sondern in umgekehrter Weise stattfinden sollte, man den primären (bei der Oxydation Isobuttersäure liefernden) Pseudobutylalkohol (Pseudopropylcarbinol) erhalten würde :

$$C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases} + (HO)' + H = CH\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2(HO)\end{cases} \text{ oder } \begin{cases}CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\\CH_2\\H\end{cases}O$$

Diese letztere Metamorphose konnte man dadurch zu verwirklichen hoffen, dafs man anstatt Jodwasserstoff Unterchlorigsäure anwendete. Sollte in der That das Chloratom dabei dieselbe Stelle einnehmen, welche Jod bei der Addition von Jodwasserstoff einnimmt, so würde man ein Chlorhydrin erhalten, das beim Austausche von Chlor gegen Wasserstoff Pseudopropylcarbinol liefern müfste :

$$C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases} + \begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{cases}CCl\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\\CH_2\\H\end{cases}O$$

Die Versuche haben gezeigt, dafs diese Hoffnung wirklich eine begründete war.

Unterchlorigsäure wurde durch vorsichtiges Einleiten von Chlorgas in eine abgekühlte Mischung von 1 Th. frisch niedergeschlagenem Quecksilberoxyd mit 5 bis 6 Th. von zerstofsenem Eis und Wasser dargestellt. Das Einleiten von Chlor dauerte so lange, bis fast die ganze Menge von Quecksilberoxyd verwandelt war, und dann wurde zur erhaltenen Mischung noch halb so viel Quecksilberoxyd zugesetzt, als vorher genommen worden war. Auf jedes Liter Butylengas wurden ungefähr 8 Grm. Oxyd angewandt. Der die unterchlorigsaure Mischung enthaltende Kolben blieb stets mit Schnee abgekühlt; durch den diesen Kolben schliefsenden Caoutchoucpfropfen ging ein weites gebogenes Glasrohr, vermittelst dessen der Kolben mit der das Butylen enthaltenden Flasche verbunden war. — Ein zweites, durch den Pfropfen dieser Flasche gehendes und mit einem Hahn versehenes Rohr führte, indem es heberartig wirkte, Wasser zu, welches das Butylen in dem Mafse, als es absorbirt wurde, verdrängte. Die Absorption geht auf diese Weise stets langsam vor sich; das Wasser, welches im Anfang (so lange der Druck im Apparate kleiner als der der Wassersäule ist) in einem Strahle zufliefst, fängt bald an tropfenweise zu fallen, zuweilen hört der Zuflufs ganz auf; dann genügt es aber, den Pfropfen des die Unterchlorigsäure enthaltenden Kolbens für einen Augenblick zu lüften, damit die Absorption wieder wie früher fortgehe. Diese letztere Erscheinung scheint davon abhängig zu sein; dafs der Kolben sich allmälig mit fremden Gasen (mit der zum Butylen beigemischt gewesenen Luft, dem von der Zersetzung der Unterchlorigsäure herrührenden Sauerstoff und der durch Oxydation der organischen Substanzen entstehenden Kohlensäure) füllt. — Nach beendeter Absorption wurde zum Inhalte des Kolbens so lange eine Lösung

von zweifach-schwefligsaurem Natron zugesetzt, bis der Ueberschufs von Unterchlorigsäure gänzlich zerstört war, und bei der Destillation der filtrirten Lösung ging mit Wasser zusammen das gebildete Chlorhydrin in Form farbloser schwerer Oeltropfen über. Dadurch, dafs das Destillat mit einer zur vollständigen Lösung von Chlorhydrin hinreichenden Menge Wasser gemischt und durch ein nasses Filtrum filtrirt wurde, konnte das Chlorhydrin von etwaiger Beimischung eines unauflöslichen Oels (wahrscheinlich $C_4H_8Cl_2$) befreit werden. Durch Sättigen der Lösung mit Natronsalpeter, Schütteln mit Aether und Abdestilliren war es möglich, das Chlorhydrin als ein farbloses, gegen 137° siedendes, in gröfserer Menge Wasser auflösliches, aromatisch riechendes und brennend süfslich schmeckendes Liquidum zu erhalten. Da seine Entstehungsweise und die weiter unten beschriebene Verwandlung keinen Zweifel über die Formel

$$C_4H_9ClO = \begin{Bmatrix} CCl(CH_3)_2 \\ CH_2 \\ H \end{Bmatrix} O$$

lassen, so habe ich für überflüssig gehalten, das Chlorhydrin zu analysiren.—Zur Reduction wurde die wässerige, nur vermittelst Filtriren durch ein nasses Filtrum gereinigte Chlorhydrinlösung angewandt. Diese Lösung wurde zuerst mit 1 procentigem Natriumamalgam zwei Tage lang stehen gelassen, wobei man von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zufügte; dann wurde die Lösung abgegossen, überdestillirt und wieder zwei Tage lang in Berührung mit einem Ueberschufs von starrem Natriumamalgam sich selbst überlassen. Beim Zusatze von Pottasche zu der vom Natriumamalgam wieder abgegossenen Lösung schwamm eine Flüssigkeit auf, welche einen dem Geruche von Gährungsbutylalkohol täuschend ähnlichen und dem von Amylalkohol analogen Geruch besafs. Der Haupttheil dieser über geschmolzener Pottasche und dann über wasserfreiem Baryt getrockneten Substanz ging bei der

Destillation gegen 106 bis 107° über. Die Analyse gab Zahlen, die, obgleich sie der Theorie nicht genau entsprechend waren, doch keinen Zweifel darüber liefsen, dafs der analysirte Körper die Zusammensetzung von Butylalkohol besafs.

0,2633 Grm. Substanz lieferten 0,6177 Kohlensäure und 0,3160 Wasser.

In Procenten :

	Versuch	Theorie für $C_4H_{10}O$
C	63,95	64,86
H	13,33	13,51.

Bei Einwirkung von metallischem Natrium lieferte dieser Körper ein in Nadeln krystallisirendes Alkoholat, und mit Phosphorsuperchlorid wurde aus demselben ein Chlorür erhalten, das dem Chloramyl analog roch. Diese Reactionen zeigten schon die alkoholischen Eigenschaften der Substanz; ein Oxydationsversuch hat aber keinen Zweifel darüber gelassen, dafs dieselbe wirklich nichts anderes als Pseudopropylcarbinol war.

Die Oxydation wurde vermittelst zweifach-chromsauren Kaliums mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure, die vorher mit 10 Th. Wasser verdünnt worden, ausgeführt. Sobald der Alkohol zur oxydirenden Mischung zugesetzt wurde, nahm dieselbe eine dunklere Farbe an, und als der Kolben, der mit einem aufwärtsgehenden Kühler versehen war, in heifses Wasser gestellt wurde, trat eine ziemlich starke Reaction ein. Nachdem die Mischung einige Minuten lang im Wasserbade erwärmt, wurde sie destillirt. Hierbei ging zuerst, mit einigen Tropfen eines sauren wässerigen Destillats zusammen, ein dem Valeral sehr ähnlich riechendes Oel über. Dieses Oel wurde abgehoben und die Destillation unter zeitweisem Zusatze neuer Mengen Wasser so lange fortgesetzt, bis das Uebergehende fast gar keine saure Reaction mehr zeigte. Das wässerige Destillat, welches einen dem von

Buttersäure analogen Geruch besafs, wurde mit reinem kohlensaurem Kalk gesättigt.

Das bei der Oxydation entstandene Oel, mit concentrirter Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium geschüttelt, löste sich zum Theil auf und lieferte kleine glänzende Krystallschuppen; der ungelöst gebliebene Theil aber zeigte nun einen von dem des Valerals verschiedenen Geruch. Dieser letztere Theil stellte den *isobuttersauren Pseudopropylcarbinoläther* dar, während die Krystalle auf Kosten von *Isobuttersäurealdehyd* entstanden waren. Die Natur beider Verbindungen wurde folgendermafsen dargethan. Durch Zersetzen der Krystalle mit concentrirter Lösung von Pottasche und Abdestilliren liefsen sich einige Tropfen einer stark nach Valeral riechenden Flüssigkeit abscheiden; bei geringem Erwärmen dieser Flüssigkeit mit feuchtem Silberoxyd und Wasser war sogleich Reduction zu bemerken, und als das Erwärmen längere Zeit fortgesetzt wurde, entstand eine Lösung, welche beim Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe das Silbersalz in dünnen Krystall*blättchen* hinterliefs. Der Silbergehalt dieses Salzes deutete auf die Formel $C_4H_7AgO_2$ hin.

0,0208 Grm. Silbersalz liefsen beim Glühen 0,0113 Silber zurück, was dem folgenden Procentgehalt entspricht:

	Versuch	Theorie für $C_4H_7AgO_2$.
Ag	54,32	55,38.

Die beim Schütteln mit der Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium unangegriffen gebliebene Portion des Oels wurde mit concentrirter Kalilauge erhitzt. Sie löste sich dabei auf, und bei der Destillation ging ein Tropfen eines nach Butylalkohol (resp. Amylalkohol) riechenden Oels über; aus dem Rückstande aber liefs sich durch Schwefelsäure eine ölige, nach Buttersäure riechende Säure abscheiden.

Das wässerige saure, mit kohlensaurem Kalk gesättigte Destillat, nachdem dasselbe bis zur anfangenden Krystallisation abgedampft worden, erstarrte beim Erkalten zu einer Masse feiner durchsichtiger Nadeln, und als die Lösung in einem weniger concentrirten Zustande angewandt wurde, bildeten sich bei langsamem Abkühlen prismatische durchsichtige Nadeln, die an der Luft sich sehr leicht verwitterten und der Formel $\left.\begin{matrix}(C_4H_7O)_2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O_2 + 5\,H_2O$ entsprachen. Diese krystallinische Form und Zusammensetzung sind, wie man weifs, characteristisch für den isobuttersauren Kalk *).

0,3742 Grm. vom krystallisirten, rasch auf Fliefspapier abgetrockneten Kalksalz verloren beim Austrocknen im Wasserbade 0,1097 Wasser. Dieses entspricht 29,31 pC. Verlust, während die oben angeführte Formel 29,60 pC. Wasser verlangt.

0,1585 Grm. vom krystallisirten, bei 100° getrockneten Salz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,2607 Kohlensäure und 0,0992 Wasser.

0,0570 Grm. desselben Salzes gaben 0,0367 schwefelsauren Kalk.

In Procenten :

	Versuch	Theorie für $\left.\begin{matrix}(C_4H_7O)_2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O_2$
C	44,85	44,86
H	6,94	6,54
Ca	18,94	18,69.

Das Silbersalz, welches aus dem krystallisirten Kalksalze bereitet wurde, krystallisirte aus der heifs gesättigten Lösung in dünnen rechtwinkeligen Blättchen, einer Form, die dem isobuttersaurem Silber gehört, und sich sehr von den nadelförmigen Krystallen des buttersauren Silbers, welches ich zur Vergleichung darstellte, unterscheidet. Der Silbergehalt des Salzes entsprach der Formel $C_4H_7AgO_2$, welche 55,38 pC. fordert, während 0,3477 Grm. des Silbersalzes 0,1925 Grm. Silber hinterliefsen, was 55,36 pC. entspricht.

Dafs die Oxydation von Pseudopropylcarbinol sehr glatt verlief, war daraus zu ersehen, dafs die von den Kalksalzkry-

*) Morkownikoff, diese Annalen CXXXVIII, 370.

stallen abgegossene Mutterlauge mit concentrirter Lösung von salpetersaurem Silber niedergeschlagen ziemlich reines isobuttersaures Silber lieferte. 0,1290 Grm. von diesem Salzniederschlag hinterliefsen nämlich beim Glühen 0,0700 Grm. Silber, was einem Silbergehalte von 54,26 pC. entspricht.

Durch die beschriebenen Versuche ist es aufser Zweifel gesetzt, dafs der entstandene Alkohol wirklich Pseudopropylcarbinol (primärer Pseudobutylalkohol) war. Die Aehnlichkeit der äufseren Eigenschaften dieses Alkohols mit denen von Gährungsbutylalkohol macht die Vermuthung über die Identität beider Substanzen zulässig. In der That, obgleich bei der Oxydation von Gährungsbutylalkohol eine Säure entsteht, welche gewöhnlich für Buttersäure gehalten wird, so gehören doch diese Beobachtungen noch der Zeit an, wo die Existenz der isomeren Butylalkohole und der Isobuttersäure nicht geahnt wurde. Die Eigenschaften der Salze, welche von jener bei Oxydation des Gährungsbutylalkohols entstehenden Säure geliefert werden, sind noch nicht untersucht worden, und somit bleibt auch die Frage über die wahre Natur des Gährungsbutylalkohols unerledigt. Sollte derselbe sich als Pseudopropylcarbinol erweisen, so würde dann der normale Butylalkohol (Propylcarbinol) zu den fast unbekannten Körpern gehören; nur in einem Falle ist er mit ziemlicher Sicherheit erhalten worden, nämlich von Schöyen, aus dem Diäthyl.

Schliefslich halte ich es für nicht überflüssig, einige der Schlüsse, zu welchen die von mir entdeckten und im Vorhergehenden beschriebenen Thatsachen führen, hier zusammenzustellen :

1) Das Princip chemischer Structur, mit dessen Forderungen diese Thatsachen im vollkommensten Einklange stehen,

kann heut zu Tage als der beste Wegweiser bei der Untersuchung der die Isomerie betreffenden Fragen dienen. Sich auf dieses Princip stützend, erhält man die Möglichkeit, solche Erscheinungen vorauszusehen, die mit Hülfe älterer Anschauungen weder vorausgesehen noch erklärt werden konnten.

2) Die chemische Structur der Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} steht in directem Zusammenhange mit der chemischen Structur der Alkohole, aus denen diese Kohlenwasserstoffe entstanden, und der Alkohole, die aus diesen Kohlenwasserstoffen entstehen können. Aus einem bestimmten Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, indem man denselben auf verschiedenem Wege mit Wasser vereinigt, kann man nicht allein denjenigen Alkohol, der durch Verlust von Wasser diesen selben Kohlenwasserstoff liefert, sondern auch einen anderen mit dem ersteren isomeren Alkohol erhalten. Da die auf diese Weise entstehenden neuen Alkohole wahrscheinlich, unter geeigneten Umständen, neue Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} geben können, so ist dadurch die Möglichkeit in Aussicht gestellt, verschiedene isomere, eine bestimmte chemische Structur besitzende Alkohole und Kohlenwasserstoffe zu bereiten. Nach der bestimmten chemischen Structur der Alkohole, aus welchen der Kohlenwasserstoff entsteht, und der Alkohole, welche aus dem Kohlenwasserstoff erhalten werden, wird man bei diesen Verwandlungen auf die chemische Structur des Kohlenwasserstoffs schliefsen können; ist dagegen die chemische Structur der Kohlenwasserstoffe, welche einen bestimmten Alkohol liefern, bekannt, so kann man daraus den Schlufs auf die chemische Structur dieses Alkohols ziehen.

3) Durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Wasser werden nicht nur allein die sogenannten . . . . . *enhydrate* oder secundären Alkohole, sondern auch Alkohole anderer Arten gebildet; ebenso gehört die Eigenschaft, sich

leicht unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n} zu zersetzen, nicht allein den secundären Alkoholen an. Diese Eigenschaft hängt von der chemischen Structur des Alkoholradicals ab, und man hat keine genügende Ursache, anzunehmen, dafs der Wasserrest und ein Wasserstoffatom in den sogenannten.... *enhydraten* auf eine besondere Weise, vermittelst der Gesammtwirkung der Verwandtschaft aller Kohlenstoffatome, gehalten werden, und dafs diese Alkohole, indem ihre Constitution nicht den Forderungen des Princips chemischer Structur entspricht, als eine ganz besondere Classe von Alkoholen angesehen werden müssen *). Ganz unwahrscheinlich ist es auch, dafs die durch Reduction der Ketone entstehenden Alkohole eine besondere Classe von Alkoholen vorstellen; dagegen ist es mehr als wahrscheinlich, dafs alle möglichen isomeren Alkohole den Ansichten entsprechen, die von Kolbe ausgesprochen und von mir entwickelt worden sind **).

4) Die Thatsachen stehen nicht im Einklange mit der Annahme von H. L. Buff, dafs die ungesättigten Molecule jedesmal gewisse Kohlenstoffatome im bivalenten Zustande enthalten, und dafs demgemäfs die zwei freien Affinitätseinheiten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} jedesmal einem und demselben Kohlenstoffatom gehören. In der That beweist die Existenz des Butylens $C'\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases}$, dessen chemische Structur nun genau bekannt ist, dafs die zwei ungesättigten Affinitätseinheiten eines Moleculs zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen angehören können.

Kasan, den $\frac{14.}{26.}$ März 1867.

*) Vgl. Kekulé's Abhandlung : Bullet. de la soc. chim. de Paris 1865, II, S. 103, in der Anmerkung.

**) Diese Annalen CXXXII, 102. Bullet. de la soc. chim. de Paris 1864, II, S. 115.

2) Kleinere Mittheilungen;

von *A. Butlerow.*

a. Einwirkung von Wasser auf die Chlorüre einiger Alkoholradicale.

Der Umstand, dafs beim Erwärmen der gechlorten Producte von Trimethylformen mit Wasser Trimethylcarbinol erhalten wurde, hat mich dahin geführt, das Verhalten des aus Trimethylcarbinol direct, vermittelst PCl_5, dargestellten tertiären Pseudobutylchlorürs gegen Wasser zu prüfen. In ein Glasrohr mit 5 bis 6 Vol. Wasser eingeschmolzen hat dieses Chlorür bei 24stündigem Erhitzen im Wasserbade sich vollständig unter Bildung von Salzsäure und Trimethylcarbinol aufgelöst. — Ein derartiges Verhalten stellt das Chloranhydrid von tertiärem Pseudobutylalkohol zwischen den Chloranhydriden der normalen Alkohole und den der Säuren dar; es giebt auch einen neuen Anhaltspunkt der Vermuthung, dafs der tertiäre Pseudobutylalkohol und das Phenol analog sind. Auf diese Analogie habe ich auch schon früher hingewiesen; beide Körper krystallisiren, beide sind unfähig bei der Oxydation Säuren mit demselben Kohlenstoffgehalt wie der ihrige zu liefern, und jetzt kann es noch zugefügt werden, dafs beide Körper sich den Säuren nähern und namentlich das Phenol dadurch, dafs es mit den Alkalien salzartige Verbindungen bildet, der tertiäre Pseudobutylalkohol aber dadurch, dafs er ein durch Wasser leicht zersetzbares Chloranhydrid giebt.

Das Ergebnifs des mit tertiärem Pseudobutylchlorür angestellten Versuchs hat mir die Veranlassung gegeben, derselben Bearbeitung das Chloräthyl und das Chloramyl zu unterwerfen. Dabei erwies es sich, dafs das Hauptproduct,

welches das Chloräthyl mit Wasser liefert, nicht Aethyläther, wie man es gewöhnlich annimmt, sondern Aethylalkohol ist. — Das Chloräthyl, in ein Glasrohr mit 4 bis 5 Vol. Wasser eingeschmolzen, wurde im Wasserbade erhitzt; es löste sich dabei allmälig auf, und nach Verlauf von etwa 92 Stunden war ungefähr die Hälfte des Chloräthyls zersetzt. Das ungelöst gebliebene stellte unverändertes Chloräthyl vor, und die wässerige Lösung enthielt viel Salzsäure und Aethylalkohol, welch' letzterer, nachdem er abdestillirt und durch Pottasche ausgeschieden, leicht nach seinem Kochpunkte und anderen Eigenschaften zu erkennen war. Die Anwesenheit von Aethyläther gab sich nur durch den Geruch kund; seine Quantität war aber so gering, dafs es ganz unmöglich war, denselben zu isoliren.

Das Chloramyl löste sich bei analoger Bearbeitung äufserst langsam. Die wässerige Lösung enthielt auch hier Salzsäure und Amylalkohol.

Die sonderbare Leichtigkeit, mit welcher das tertiäre Pseudobutylchlorür durch Wasser zu Trimethylcarbinol umgewandelt wird, giebt ein gutes Mittel an die Hand, Trimethylcarbinol von verschiedenen anderen Alkoholen zu trennen.

---

b. Vorkommen von tertiärem Pseudobutylalkohol unter den Gährungsproducten.

Indem ich das Verhalten von gewöhnlichem Chlorbutyl gegen Wasser zu prüfen wünschte, habe ich das aus dem käuflichen Butylalkohol dargestellte Chloranhydrid mit Wasser in ein Glasrohr eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt. Der Butylalkohol stammte aus der chemischen Fabrik von Henner in Wyl (Schweiz, Canton St. Gallen), und das zum Versuch genommene Chlorbutyl wurde aus den Resten einer

früheren Bereitung von Chlorbutyl abgeschieden. Diese Reste, die ich damals gerade unter den Händen hatte, enthielten viel Chloramyl, so dafs ich genöthigt wurde, die flüchtigste, noch nicht ganz reine Fraction derselben zum Versuch zu verwenden. — Beim Erwärmen löste sich ein Theil des Chlorbutyls auf, und aus der wässerigen salzsäurehaltigen Lösung wurde eine alkoholische Flüssigkeit abgeschieden, die von 80 bis 100° kochte. Gegen alle Erwartungen erwies sich die flüchtigste Portion dieser Flüssigkeit als Trimethylcarbinol, das nach seinem Geruche und nach dem characteristischen Krystallisationsvermögen leicht zu erkennen war.

Es ist schwer zu glauben, dafs in diesem Falle Trimethylcarbinol aus seinem primären Isomeren entstanden sein könnte, und da der Butylalkohol von Henner jedenfalls Gährungsalkohol war, so mufs es wohl angenommen werden, dafs Trimethylcarbinol sich unter den Gährungsproducten finden kann.

Es wäre sehr interessant, diese Frage auf eine bestimmtere Weise zu entscheiden; es blieben leider aber zwei meiner Briefe, die ich an Henner geschrieben, um die Abkunft seines Butylalkohols näher kennen zu lernen und einen neuen Vorrath desselben zu bekommen, ohne Antwort. Ich veröffentliche daher diese Notiz, in der Hoffnung, dafs andere Chemiker, eher als ich, die Gelegenheit finden werden, Alkohole verschiedenen Ursprungs einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Dabei wird die oben erwähnte Trennungsmethode vermittelst der Umwandlung des Alkoholgemisches in Chloranhydride und Erwärmen dieser letzteren mit Wasser ein leichtes Mittel an die Hand geben, das Trimethylcarbinol zu isoliren.

---

c. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodüre der Alkoholradicale.

Indem ich eine Methode zur Umwandlung des tertiären Pseudobutyljodürs und der alkoholischen Jodanhydride im Allgemeinen in die entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe aufzusuchen beschäftigt war, habe ich unter andern versucht, Jodäthyl mit concentrirter Jodwasserstoffsäure während einiger Stunden auf 150° zu erwärmen. Dabei entstand auch wirklich ein brennbares Gas. Den Versuch habe ich dann auf folgende Weise wiederholt: Jodäthyl und concentrirte Jodwasserstoffsäure wurden in besonderen Glaskugeln zugeschmolzen, diese Kugeln in ein Glasrohr gebracht, das Rohr luftleer gemacht, zugeschmolzen, die Kugeln zerschlagen und Alles 3 bis 4 Stunden etwa auf 150° erhitzt. Nach dem Erhitzen enthielt das Rohr ein Gas, welches von Brom gar nicht absorbirbar war und beim Anzünden mit einer wenig leuchtenden Flamme brannte; der gröfste Theil des Jodäthyls blieb jedoch unverändert. Nachdem das Gas eine Zeit lang mit einer Kalikugel in Berührung gewesen; wurde dasselbe der Analyse (I) unterworfen. Aus einem Theil dieses Gases wurde weiter der Kohlenwasserstoff theilweise durch Absorption mit Aethylalkohol entfernt, das restirende Gas mit einer mit Schwefelsäure getränkten Kohlenkugel und dann mit einer Aetzkalikugel gereinigt und analysirt (II). Die bei diesen Analysen erhaltenen Zahlen zeigen, dafs das Gas, welches mit Alkohol nicht bearbeitet war, annähernd aus 4 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Aethylwasserstoff (Dimethyl) bestand, während das mit Alkohol bearbeitete Gasgemenge etwa 5 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. C_2H_6 enthielt.

	Volum bei 0° unter 1^{m} Druck im Zustande der Trockenheit: I.	II.
Gas	30,0	32,4
Gas und Sauerstoff	264,2	270,7
Nach der Explosion	212,3	217,1
Nach der Entfernung der Kohlensäure	200,6	207,3.

Dieses giebt auf 1 Vol. Gas :

	Versuche I.	Versuche II.	Theorie für 4 Vol. H u. 1 Vol. C_2H_6	Theorie f. 5 Vol. H u. 1 Vol. C_2H_6
Verminderung des Volums bei der Explosion . .	1,72	1,65	1,70	1,66
Gebildete Kohlensäure .	0,89	0,30	0,40	0,33.

Jodmethyl lieferte bei der nämlichen Bearbeitung mit Jodwasserstoffsäure ein von Brom nicht absorbirbares, mit einer wenig leuchtenden Flamme verbrennliches Gas, das aus Sumpfgas und Wasserstoff bestand.

Es können also die Jodanhydride der gesättigten Alkohole bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, gleich dem wie es von Kekulé für das Jodbenzol beobachtet wurde, ihr Jodatom gegen Wasserstoff austauschen.

d. Krystallform des Hexamethylenamins.

Das rohe Product der Einwirkung von Chlor auf Methyläther, das zu beabsichtigten synthetischen Versuchen in gröfserer Menge bereitet war, wurde, indem die genannten Versuche verlassen werden mufsten, zur Darstellung von Hexamethylenamin verwendet *). Der letztere Körper wurde auf diese Weise in gröfserer Quantität und reinem Zustande erhalten, und als seine concentrirte weingeistige Lösung

*) Bullet. de la soc. chim. de Paris 1866, I, S. 35; Zeitschr. für Chemie 1865, S. 618.

über Schwefelsäure langsam verdunsten gelassen wurde, bildeten sich farblose, glasglänzende, durchsichtige, etwa 0,5 Centimeter lange und sehr gut ausgebildete Krystalle. Diese Krystalle übergab ich zur näheren Bestimmung ihrer Form dem Docenten der Mineralogie, Herrn Baron v. Rosen, der die Güte hatte mir Folgendes darüber mitzutheilen: „Hexamethylenamin krystallisirt in Rhombendodecaëdern; andere Formen sind noch nicht beobachtet worden. Die Krystalle sind meistentheils nach einer der trigonalen Axen entweder verlängert oder verkürzt, so dafs man glauben könnte, vor sich eine rhomboëdrische Combination zu haben, und zwar die des Grundrhomboëders mit dem zweiten hexagonalen Prisma, in der bald das Rhomboëder, bald das Prisma vorherrscht. Die Messung ergab aber für die Kantenwinkel 120°. — Die hier beschriebenen Verzerrungen beobachtet man, wie bekannt, nicht selten an den Krystallen des Granats."

Obgleich die wässerige, mit einer Säure übersättigte Lösung des Hexamethylenamins beim Erwärmen einen starken Dioxymethylengeruch entwickelt und bei der Destillation eine wässerige Lösung dieses letzteren Körpers liefert, welche die characteristische Reaction mit Alkalien giebt und zur Bereitung von Methylenitan dienen kann, so läfst sich das Dioxymethylen dennoch kaum im trockenen Zustande aus Hexamethylenamin darstellen. Beim Abdampfen einer Dioxymethylenlösung unter der Glocke einer Luftpumpe verflüchtigt sich nämlich der gröfste Theil des Dioxymethylens. Jedenfalls kann aber der gechlorte Methyläther als ein vortheilhaftes Material zur Bereitung einer wässerigen Lösung von Dioxymethylen oder zum Darstellen von Hexamethylenamin und Methylenitan angesehen werden.

Hierzu will ich noch die Beobachtung hinzufügen, dafs eine wässerige Lösung von Hexamethylenamin mit einer Lösung von salpetersaurem Silber einen starken weifsen, beim

Erhitzen sich unter einer schwachen Verpuffung zersetzenden Niederschlag liefert.

e. Nichtgiftigkeit des Zinkmethyls.

Frankland sprach zuerst die Vermuthung aus, dafs die Dämpfe des Zinkmethyls sehr giftig seien, und vor einiger Zeit haben Friedel und Crafts diese Vermuthung für begründet erklärt. Diese letzteren Chemiker glauben sogar, dafs Zinkmethyldämpfe auf den Organismus eine stärkere Wirkung wie Mercurmethyl ausüben *). Eine solche Behauptung kann jedenfalls viele Chemiker von den Arbeiten mit Zinkmethyl abhalten; unterdessen erwies sich aber diese Substanz, wie ich es schon früher erwartet **), als eines der interessantesten Reagentien unter denjenigen, die zur Synthese der Kohlenstoffverbindungen dienen können.

Ich halte es daher für nothwendig, hier einige Thatsachen mitzutheilen, die, wie es mir scheint, die Nichtgiftigkeit des Zinkmethyls zu beweisen im Stande sind.

Ich selbst habe seit dem Jahre 1862 unausgesetzt mit Zinkmethyl gearbeitet, und indem ich dabei keine besonderen Vorsichtsmafsregeln traf, bin ich im Verlaufe dieser Jahre nicht selten der Einwirkung von Zinkmethyldämpfen und der sich bei der Bereitung dieses Körpers entwickelnden Gase ausgesetzt gewesen. Bis jetzt habe ich jedoch keine Krankheitserscheinungen, die dem Einflusse von Zinkmethyl zugeschrieben werden könnten, an mir beobachtet. Dasselbe gilt auch im Betreffe anderer Personen, die in meinem Laboratorium mit Zinkmethyl eine längere Zeit gearbeitet haben. —

*) Bullet. de la soc. chim. de Paris 1865, II, S. 357 [diese Ann. CXXXVI, 204].

**) Daselbst 1863, S. 582; Zeitschr. f. Chem. 1863, S. 484.

Endlich hat mich der Zufall zu einer noch beweisenderen Beobachtung geführt; bei der Bereitung von Zinkmethyl in grofsen Glasröhren, von denen eine jede gegen 40 Grm. dieser Substanz liefern mufste, explodirten vier dieser Röhren auf einmal und füllten den Raum, wo sie im Wasserbade erhitzt wurden und welcher ziemlich klein war, mit dichten Dämpfen von Zinkmethyl und Jod; ich selbst war damals nicht im Laboratorium zugegen und ein Diener hatte die Unvorsichtigkeit, ohne das Zimmer vorher zu lüften, in dasselbe einzutreten, um die Folgen der Explosion zu sehen und alles in Ordnung zu bringen. Das Einathmen der Dämpfe, mit welchen das Zimmer gefüllt war, hat bei ihm auch wirklich sogleich ein beschwertes Athmen und einen sehr starken Husten hervorgerufen; nach etwa 24 Stunden waren aber die Krankheitserscheinungen fast ganz vorrüber und liefsen keine Folgen zurück.

Der Geruch von Zinkmethyldämpfen ist in der That sehr unangenehm, und das Einathmen derselben läfst während einiger Stunden eine besondere unangenehme Empfindung im Schlunde. Diese Empfindung giebt sich besonders beim Rauchen dadurch kund, dafs der Geschmack von Tabak verändert, unangenehm und süfslich erscheint; nichtsdestoweniger glaube ich, mich auf das Obengesagte stützend, behaupten zu dürfen, dafs die Meinung über die Giftigkeit der Zinkmethyldämpfe ganz unbegründet ist.

---

f. Bereitung von Glycolchlorhydrin nach der Methode von Carius.

Es läfst sich Glycolchlorhydrin nach dieser Methode nicht so leicht, wie man es auf den ersten Blick glauben könnte, bereiten, und trotz der strengsten Befolgung der

Vorschriften von Carius war, bei den in meinem Laboratorium gemachten Versuchen, die Ausbeute an Chlorhydrin sehr gering; zuweilen bildete sich das Chlorhydrin fast gar nicht. Zahlreiche Versuche, die von meinem Assistenten Herrn H. Lohmann mit besonderer Geduld angestellt wurden, zeigten, dafs das Gelingen der Operation von verschiedenen scheinbar unbedeutenden Umständen abhängig ist. Diese Versuche führten endlich zu folgender Methode der Chlorhydrinbereitung im Grofsen. Grofse Glasballons von 30 oder mehr Liter Inhalt werden mit Aethylen über Wasser gefüllt. Zur Bereitung von Unterchlorigsäurelösung wendet man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd an, ohne dafs man dasselbe vorher trocknet und erwärmt. Um zu wissen, wie grofs der Quecksilberoxydgehalt in dem durch Absetzenlassen und Abgiefsen erhaltenen Magma ist, wird ein gewisses Quantum dieses Magmas abgewogen, zur Trockne eingedampft und das Gewicht des rückständigen trockenen Oxyds bestimmt; 10 Th. Magma enthalten gewöhnlich gegen 4 Th. Oxyd. Auf jedes Liter Aethylen werden nun 4 Grm. Quecksilberoxyd (berechnet im trockenen Zustande) angewandt, und zur genommenen Quantität desselben so viel von zerstofsenem Eis und Wasser zugesetzt, dafs in der Mischung auf 1 Th. trockenen Oxyds ungefähr 15 Th. Wasser enthalten sind. Den die Mischung enthaltenden Kolben stellt man in Eiswasser und leitet in ihn im Dunkeln, unter beständigem Schwenken des Kolbens, so lange einen langsamen Chlorstrom bis fast gar kein unverändertes Oxyd mehr bleibt. Weiter setzt man zur Mischung noch halb so viel Quecksilberoxydmagma, als im Anfang genommen worden, und giefst das Ganze rasch in den Ballon mit Aethylen ein. — Die Ballons werden entweder mit zugeschliffenen, stark mit Talg beschmierten Glasstöpseln, oder mit an den Halsrand angeschliffenen Glasplatten geschlossen, und bleiben dann 70 bis

80 Stunden im Dunkeln bei einer Temperatur von etwa 12° C. stehen. Nach Verlauf dieser Zeit verdünnt man die Mischung mit Wasser, filtrirt, und setzt zum Filtrat so lange eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium in kleinen Portionen zu, bis der Ueberschufs von Unterchlorigsäure gänzlich zerstört ist. Die Flüssigkeit wird so lange destillirt, als das Destillat noch einen süfsen Geschmack zeigt, und das gebildete Chlorhydrin aus dem Destillat durch Sättigen mit Kochsalz, Schütteln mit Aether und Abdestilliren gewonnen, während die in der Retorte gebliebene Lösung und die Quecksilberrückstände auf dem Filtrum sogleich wieder zur Bereitung von Quecksilberoxyd benutzt werden können. In gelungenen Operationen erhält man gewöhnlich auf diese Weise circa 1 Grm. rohen Chlorhydrins aus jedem Liter Aethylengas, d. h. ungefähr $^1/_3$ der theoretischen Menge. Eine solche Ausbeute ist wohl wenig befriedigend; sie ist jedoch bedeutender, als es bei allen anderen versuchten Abänderungen der Methode von Carius gewesen.

---

3) Ueber das Glycoljodhydrin und eine neue synthetische Bildungsweise von Alkoholen;

vorläufige Mittheilung

von *A. Butlerow* und Stud. *M. Ossokin.*

Das Ersetzen von Wasserstoff im Aethylalkohol durch verschiedene Alkoholradicale mufs offenbar zur Bildung neuer complicirterer Alkohole führen. Diese Substitution hofften wir Anfangs dadurch zu verwirklichen, dafs wir Zinkmethyl auf Aethylglycolchlorhydrin, das den einfach-gechlorten Aethylalkohol vorstellt und nach der Methode von Carius

bereitet war, einwirken liefsen. Das erwartete Resultat sollte hier noch insofern interessant sein, weil die Natur des synthetisch gebildeten Alkohols einigen Aufschlufs über die chemische Structur des Aethylenmoleculs geben konnte. Die Reaction mit Chlorhydrin verlief jedoch nicht in der gewünschten Richtung; es entstand dabei ein besonderes in Wasser unlösliches Oel, das kein Alkohol war und dessen Bildung vielleicht durch den verändernden Einfluſs von Chlorzink auf organische Substanzen hervorgerufen wurde.

Dieses veranlafste uns, zum Jodhydrin, das bis jetzt nur von Simpson und nur im unreinen Zustande dargestellt worden war, nach unseren Versuchen aber sich leicht aus Chlorhydrin bilden läfst, unsere Zuflucht zu nehmen. Das Glycoljodhydrin erhält man, indem man das Chlorhydrin mit einem grofsen Ueberschufs von fein gepulvertem Jodkalium zu einem dicken Magma mischt und die Mischung etwa 24 Stunden lang in einem mit einem abwärtsstehenden Kühler versehenen Kolben oder in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade erhitzt. Hierbei findet eine reichliche Bildung von Chlorkalium statt. Nach beendeter Zersetzung wird zur Mischung ein zum vollständigen Auflösen der Salze gerade hinreichendes Quantum von Wasser vorsichtig zugesetzt, wobei das Product sich als schweres ölförmiges, von freiem Jod schwarzgefärbtes Liquidum ausscheidet. Nachdem dasselbe durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali oder zweifach-schwefligsaurem Alkali entfärbt und durch längeres Stehen über wasserfreiem Glaubersalz in einem gewissen Grade entwässert ist, mufs es im luftleeren Raume destillirt werden. Hierbei geht zuerst ziemlich viel Wasser mit etwas Jodhydrin über, später kommt reines Jodhydrin, dessen erste Portionen beinahe farblos und die folgenden mehr oder weniger von freiem Jod gefärbt sind; Salze, die im Chlorhydrin ziemlich auflöslich sind, bleiben im Rückstande,

Das auf diese Weise bereitete Jodhydrin zeigte folgenden Jodgehalt :

1) 0,7998 Grm. Substanz mit salpetersaurem Silber und verdünnter Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt gaben 1,0888 Jodsilber.

2) 0,5540 Grm. Jodhydrin, in Wasser mit Natriumamalgam zersetzt, lieferten beim Niederschlagen 0,7572 Jodsilber.

In Procenten :

	Versuch		
	1.	2.	Theorie für C_2H_5JO
J	73,57	73,86	73,83.

Das Aethylglycoljodhydrin $\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}O$ ist ein sehr schweres, nicht unzersetzt flüchtiges ölförmiges Liquidum, welches in Wasser ziemlich löslich ist und aus der Lösung durch Pottasche ziemlich vollständig ausgeschieden wird; es besitzt einen besonderen, an Jodmethylen erinnernden Geruch und einen brennend süfsen Geschmack.

Bei der Einwirkung von organischen Zinkverbindungen auf Jodhydrin haben wir folgende Reactionen erwartet :

$$\text{Zuerst } \left.\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}O + R_2Zn = \left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(RZn)'\end{matrix}\right\}O + KH$$

$$\text{und dann } 2\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(RZn)'\end{matrix}\right\}O + R_2Zn = 2\left.\begin{matrix}C_2H_4R\\(RZn)'\end{matrix}\right\}O + ZnJ_2.$$

In der That fanden wir diese Erwartung vollkommen bestätigt. Die durch die erste Gleichung ausgedrückte Reactionsphase ist sehr heftig und kann am Besten unter einer Schicht von Benzol ausgeführt werden. Die dabei sich bildende starre weifse Substanz entwickelt mit Wasser Gas und regenerirt Jodhydrin, gemäfs der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(RZn)\end{matrix}\right\}O + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}O + RH + ZnH_2O_2.$$

Um die zweite weitere Reactionsphase zu verwirklichen, sind besondere Bedingungen, die wir später ausführlicher beschreiben werden, nothwendig. Das Product dieser letzteren Einwirkung liefert beim Zersetzen mit Wasser nebst

Gas eine alkoholische Flüssigkeit, in der wir, wenn Zinkmethyl auf Jodhydrin eingewirkt hat, die Anwesenheit des Alkohols C_3H_8O und bei der Einwirkung von Zinkäthyl die des Alkohols $C_4H_{10}O$ erkannt haben.

Wir setzten unsere Untersuchung fort und glauben nur deswegen jetzt diese vorläufige Mittheilung machen zu müssen, weil das Studium der isomeren Alkohole und ihrer Bildungsweisen mehr und mehr die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zu ziehen scheint; wir wünschen aber das Recht, in der beschriebenen Richtung weiter zu arbeiten, uns vorzubehalten.

Kasan, den $\frac{17.}{29.}$ März 1867.

Ueber ammoniakalische Isatinderivate;

von *Hugo Schiff.*

In einer früheren Mittheilung (diese Annalen CXL, 127) habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dafs die Sulfite und Bisulfite einzelner organischer Basen sich in ganz ähnlicher Weise direct mit den Aldehyden verbinden, wie die alkalischen Bisulfite. Eben so wie die betreffenden Verbindungen bis jetzt nur mit den Bisulfiten einwerthiger Metalle erhalten werden konnten, habe ich auch ähnliche nur mit Monaminen darstellen können; sogar secundäre Monamine scheinen dieselben nicht mehr bilden zu können. Die am angegebenen Orte beschriebenen Verbindungen beziehen sich auf die Sulfite von Anilin und Toluidin und auf die Aldehyde der Essigsäure, Valeriansäure, Oenanthsäure, Acrylsäure und Benzoësäure. Ich habe jene Eigenschaft der Monamine nun

auch für einzelne Basen aus der Gruppe der Fettkörper constatirt, und zwar nur qualitativ für das Aethylaminbisulfit, welches in ätherischer Lösung mit den Aldehyden sogleich krystallinische Niederschläge liefert; hingegen habe ich einige Amylaminderivate genauer untersucht. Eine verdünnte Lösung von wasserfreiem Amylamin in wasserfreiem Aether wird mit Schwefligsäuregas gesättigt. Ist die Lösung nicht verdünnt genug, so scheidet sich ein Theil des gebildeten Sulfits als weifses Pulver aus; dasselbe wird durch weiteren Aetherzusatz in Lösung gebracht und letztere neuerdings mit Schwefligsäuregas gesättigt. Bei dieser Operation ist für gute Abkühlung Sorge zu tragen. Fügt man zu dieser Flüssigkeit eine wasserfreie verdünnte ätherische Lösung eines Aldehyds, so bildet sich entweder sogleich ein weifses Krystallpulver, oder die Flüssigkeit bleibt einige Minuten lang vollkommen klar und es entsteht dann plötzlich eine aus kleinen Nadeln bestehende Verbindung des Aldehyds mit dem Sulfite, welche in kurzem das Ganze zu einem Breie gestehen läfst. Man erhält eine deutlichere Krystallisation, wenn man die zu mischenden Substanzen nicht in völlig wasserfreiem Zustande anwendet; es entstehen dann sehr schöne zeolithähnliche Gruppen farbloser Nadeln, welche sich ohne Zersetzung zwischen Fliefspapier auspressen und bei gewöhnlicher Temperatur trocknen lassen. Diese Verbindungen enthalten das Amylamin in der Form von Bisulfit. In den Verbindungen mit Oenanthol und mit Valeraldehyd habe ich nach der früher angegebenen Methode die schweflige Säure bestimmt, und diese Bestimmungen führen zu folgenden Formeln :

Amylaminönantholbisulfit, $C^5H^{13}N$, SH^2O^3, $C^7H^{14}O$.

SO^2 gefunden 22,7; berechnet 22,6 pC.

Amylaminvaleralbisulfit, $C^5H^{13}N$, SH^2O^3, $C^5H^{10}O$.

SO^2 gefunden 24,8; berechnet 25,1 pC.

Eine ganz ähnlich aussehende Verbindung entsteht mit Bittermandelöl. Sie sind sämmtlich in Alkohol und in Wasser löslich. Aus der gesättigten wässerigen Lösung krystallisiren die Oenanth- und die Benzoylverbindung in grofsen dünnen glänzenden Blättern vom Ansehen der Borsäure. Die Verbindung mit dem Oenanthol krystallisirt aus der wässerigen Lösung weniger leicht, als diejenige mit Benzaldehyd. Sättigt man eine warme wässerige Lösung von Amylaminbisulfit mit Bittermandelöl, so entsteht bei langsamem Erkalten gewöhnlich eine sehr hübsche Krystallisation; eine weitere Menge wird beim Eindunsten über Schwefelsäure erhalten. Diese Krystalle sind wasserhaltiges

Amylaminbenzoylbisulfit, $C^5H^{13}N$, SH^2O^8, C^7H^6O + H^2O.

SO^4 gefunden 21,79; berechnet 21,84 pC.

Das Wassermolecul entweicht im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Versucht man die Verbindungen bei 100° zu trocknen, so entweicht Wasser, schweflige Säure und die Aldehyde setzen sich mit den Basen zu Diaminen um, ähnlich denjenigen, welche ich früher beschrieben habe. Diese Umsetzung erfolgt bei den Derivaten der aromatischen Aldehyde weniger leicht als bei denjenigen der Fettkörper, und bei letzteren erfolgt sie um so leichter, je niedriger das Moleculargewicht des betreffenden Aldehyds ist. Eine ähnliche Umsetzung erfolgt bei Zersetzung mittelst überschüssigen Alkali's; stärkere Säuren lassen die Aldehyde in Freiheit treten.

Es ist ebenfalls schon früher angezeigt worden, dafs sich auch die Acetone mit den Sulfiten der Monamine verbinden. Wie ich jetzt mit der Anilin- und Amylaminverbindung des gewöhnlichen Acetons gefunden habe, sind diese Verbindungen weit weniger beständig als die Aldehydverbindungen. Unter Anwendung der ätherischen Lösungen wurde die Verbindung von Anilinsulfit mit Aceton in concentrisch gruppirten

glänzenden Nadeln erhalten, welche indessen nur so lange unzersetzt bleiben, als sie sich in mit schwefliger Säure gesättigtem Aether befinden. Die auf einem Filter gesammelte und ausgepreſste Verbindung haucht beständig schweflige Säure aus. Auf eine Lage Fliefspapier gelegt, verflüchtigt sich die Verbindung im Verlaufe von 24 Stunden, während das Papier das Anilin einsaugt. Eine Einwirkung des Acetons auf das Anilin erfolgt auch bei rascher Zersetzung nicht; es ist diefs ganz in Uebereinstimmung mit dem, was ich früher bezüglich der Unterscheidung der Acetone und Aldehyde mittelst organischer Monamine angegeben habe. Ein rasch ausgepreſstes Präparat, welchem höchstens noch eine Spur Aether anhängen konnte, gab mir bei der Analyse 26,1 pC. $S\Theta^2$. Die Acetonverbindung des Anilinsulfits scheint hiernach im unveränderten Zustande die Zusammensetzung :

$$C^6H^7N,\ SH^2\Theta^3,\ C^3H^6\Theta$$

zu besitzen; sie hatte wahrscheinlich schon etwas schweflige Säure abgedunstet, denn diese Zusammensetzung würde 27,5 pC. $S\Theta^2$ erfordern. — Die Verbindung des Acetons mit dem Amylaminsulfit ist im äufseren Ansehen und im chemischen Verhalten dem Anilinderivat ganz ähnlich. Wässerige oder weingeistige Lösungen können zur Darstellung der Acetonderivate nicht angewandt werden, da bei dem Eindunsten auch bei mittlerer Temperatur Trennung der einzelnen Bestandtheile erfolgt.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Abkömmlinge des Isatins hatte Laurent 1842 eine Anzahl eigenthümlicher krystallisirter Verbindungen erhalten, als er Isatin oder seine Chlor- und Bromsubstitute auf kochende Lösungen von Alkali-Bisulfiten einwirken liefs, oder indem er kochende Lösungen der betreffenden Isatinsäuresalze mit schwefliger

Säure behandelte. Laurent nimmt in diesen Verbindungen eine besondere isatinschweflige Säure $C^8H^7NSO^5$ an, obwohl das Verhalten der Salze, und namentlich ihr augenblickliches Zerfallen bei Abscheidung der Base durch eine andere Säure, durchaus keinen Stützpunkt für die Annahme einer gepaarten Säure darbietet, zudem da wir wissen, dafs die gepaarten schwefligen Säuren ziemlich beständige Verbindungen sind. Das Verhalten der beiden Salze

$C^8H^5NO^2$, $SKHO^3$ und

$C^8H^5NO^2$, $S(NH^4)HO^3$

ist aber gänzlich dasjenige der Aldehyd- und Acetonverbindungen der alkalischen Bisulfite, und ich habe in der That gefunden, dafs die Temperaturerhöhung durchaus kein Erfordernifs für die Bildung dieser Verbindungen ist, und dafs sie mit gröfster Leichtigkeit durch directe Addition bei mittlerer Temperatur erhalten werden können *). Auch sie wurden bis jetzt nur mit den Bisulfiten einwerthiger Metalle erhalten. Von der eben besprochenen Ansicht über die Natur der sogenannten Isatosulfite ausgehend, habe ich versucht, das Isatin mit den Sulfiten organischer Basen zu verbinden, und solche Verbindungen bilden sich in der That ganz unter denselben Erscheinungen, unter welchen sich die Aldehyde mit den Sulfiten organischer Basen vereinigen, und auch hier konnten nur Verbindungen mit primären Monaminen dargestellt werden.

Die Löslichkeit des Isatins in wässeriger Anilinlösung oder in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure ist

*) Für mit Isatin arbeitende Chemiker mag hier die Toilettenvorschrift einen Platz finden, dafs die widrig riechenden, orangefarbenen Zeichen des Fleifses, welche jene Substanz auf der Haut zurückläfst, durch Waschen mit Lösungen von alkalischen Bisulfiten gebleicht und der Geruch bedeutend gemildert werden kann.

nicht sehr verschieden von der Löslichkeit in Wasser und die Lösungen haben die bekannte orangerothe Farbe. Mischt man aber beide Lösungen, so verschwindet diese Farbe augenblicklich, oder vielmehr sie verwandelt sich in ein helles Strohgelb, und die vorher mit Isatin gesättigt gewesene Flüssigkeit nimmt nun mit grofser Leichtigkeit neue Mengen auf und giebt beim Eindunsten eine krystallisirte Verbindung von Isatin mit Anilinbisulfit. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Salze sind immer gelblich gefärbt; farblos erhält man sie bei Anwendung von ätherischen Lösungen nach dem weiter oben angegebenen Verfahren. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von kleinen weifsen Nadeln, welche indessen nach dem Auspressen und Trocknen sehr zusammenschrumpfen. Da sowohl Isatin als auch Anilinsulfit wenig in Aether löslich sind, so müssen gröfsere Mengen der Lösungen angewandt werden. Die Löslichkeit des Isatins kann durch Zusatz von etwa $^1/_{10}$ Vol. absoluten Alkohols etwas erhöht werden. In einer ätherischen Anilinlösung ist das Isatin ebenfalls viel löslicher, und man kann daher durch letztere Schwefligsäuregas streichen lassen. Hierbei verstopfen sich indessen sehr leicht die Zuleitungsröhren. Ein in dieser Weise erhaltenes Präparat hat die Zusammensetzung :

$$C^8H^5NO^2,\ C^6H^7N,\ SH^2O^3.$$

SO^2 gefunden 20,2; berechnet 20 pC.

Aus der wässerigen Lösung können gröfsere Krystalle erhalten werden, welche wahrscheinlich mehr Wasser enthalten. Eine aus wasserfreien Materialien bereitete und ebenfalls farblose und krystallisirte Amylaminverbindung hat die Formel :

$$C^8H^5NO^2,\ C^5H^{13}N,\ SO^2.$$

SO^2 gefunden 21,6; berechnet 21,3 pC.

Auch sie ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Für Toluidin und Aethylamin wurde die Verbindbarkeit der

Sulfite mit Isatin unter Anwendung ätherischer Lösungen qualitativ dargethan. Das Aussehen und die Löslichkeit dieser Salze sind dieselben, wie bei den Derivaten der anderen Basen. Säuren und Alkalien bewirken sogleich Zersetzung der vorstehend beschriebenen Verbindungen; Säuren scheiden hierbei Isatin ab, mit Alkalien entstehen Lösungen von Isatinsäuresalzen. In einer Atmosphäre, welche Säuredämpfe oder Ammoniak enthält, färben sich die farblosen Salze sehr bald gelblich, so dafs es schwer hält, die Präparate für längere Zeit im farblosen Zustande im Laboratorium aufzubewahren. Das Anilinisatobisulfit wird durch Erwärmen mit Oenanthol oder mit Bittermandelöl nicht zersetzt. Die Sulfite von Aethylanilin und von Diamylamin verbinden sich nicht mit dem Isatin. Wird die Anilinverbindung einer höheren Temperatur ausgesetzt, so entweicht zunächst schweflige Säure, bei etwas höherer Temperatur Wasserdampf, und es bleibt eine harzige, beim Erkalten erstarrende Masse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Aether und Alkohol kann daraus eine noch bräunlich gefärbte krystallinische Verbindung abgeschieden werden, welche durch Säuren in Anilinsalz und Isatin zerfällt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$SH^2O^3\left\{\begin{matrix}C^8H^5NO^2\\C^6H^7N\end{matrix}\right. = SO^2 + 2\,H^2O + (C^8H^5NO)''C^6H^5.N$$

Phenylimesatin

und das Product ist identisch mit der Verbindung, welche Engelhardt durch directe Einwirkung des Anilins auf Isatin erhielt.

Die Eigenschaft, sich mit den Bisulfiten der Alkalien und der organischen Monamine zu verbinden, kommt sowohl den Acetonen als den Aldehyden zu, und es wirft sich hier zum ersten Mal die Frage auf, ob das Isatin in den beschriebenen Verbindungen als Aceton oder als Aldehyd functionire. Aus

dem ersten Theile dieser Mittheilung ersehen wir, dafs die Aldehydderivate organischer Bisulfite sehr beständige Verbindungen sind und sich in höherer Temperatur in der Art zersetzen, dafs die Base auf das Aldehyd reagirt; andererseits haben wir die Acetonderivate als unbeständige Verbindungen kennen gelernt, welche schon bei mittlerer Temperatur und viel leichter bei höherer gerade auf in ihre Bestandtheile zerfallen. Hiernach würde man schon geneigt sein, dem Isatin eher eine Aldehydfunction zuzusprechen. Die Frage wird durch das Verhalten des Isatins zu organischen Basen entschieden. Ich habe im Früheren dargethan, dafs diese sich sehr leicht mit den Aldehyden in der Weise umsetzen, dafs die Aldehydresidua den noch freien typischen Wasserstoff der Basen ersetzen, während die Acetone keine derartige Einwirkung stattfinden lassen. Nun wissen wir, dafs Laurent, indem er Ammoniak unter verschiedenen Umständen auf Isatin einwirken liefs, eine Reihe amidartiger Isatinderivate erhielt, die grofse Aehnlichkeit mit den Hydramiden aromatischer Aldehyde zeigen. Diese amidartigen Isatinderivate zeigen indessen theilweise eine von den Hydramiden so sehr abweichende Zusammensetzung, dafs wir sie hier nicht als Beweisstücke wollen gelten lassen. Die Beweiskraft dieser Verbindungen würde übrigens noch durch den Umstand abgeschwächt werden, dafs einmal ein Ammoniakderivat eines Acetons erhalten wurde, nämlich das von Städeler beschriebene Acetonin $N(C^3H^6)^3$. Dasselbe scheint allerdings nur unter besonderen, bis jetzt nicht gehörig ermittelten Umständen zu entstehen. Von Isatinderivaten organischer Basen kennen wir bis jetzt nur ein Product der Einwirkung des Anilins; bezüglich seiner Entstehungsweise und seines chemischen Verhaltens ist es dem Imesatin von Laurent analog:

$$C^8H^5NO^2 + NH^3 = H^2O + (C^8H^5NO)''HN$$
Imesatin

$$C^8H^5NO^2 + C^6H^7N = H^2O + (C^8H^5NO)''C^6H^5.N$$
Phenylimesatin.

Zur Feststellung einer etwaigen Aldehydfunction des Isatins war zunächst das Verhalten dieses Körpers zu anderen organischen Basen zu untersuchen.

Erhitzt man Isatin mit wasserfreiem Amylamin, so löst sich ersteres zu einer kermesinrothen Flüssigkeit, bei weiterem Erhitzen findet Wasserausscheidung statt, und hatte man allmälig ein gleiches Aequivalent Isatin zugesetzt, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einem orangefarbenen Glas. Die kermesinrothe Lösung entsteht auch, wenn man das Amylamin mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols verdünnt hatte. Die Färbung verschwindet dann bei der Concentration der Flüssigkeit und man erhält ebenfalls zuletzt die glasartige Substanz. Die die rothe Färbung verursachende Substanz scheint ein unter dem Einflufs freigewordenen Wassers gebildetes isatinsaures Amylamin zu sein, welches sich bei weiterem Erhitzen unter Bildung amidartiger Substanzen zersetzt. Die glasartige Masse enthält in der That mindestens zwei Substanzen, welche durch wasser- und alkoholfreien Aether getrennt werden können. Behandelt man die gepulverte Masse mehrmals mit kleinen Mengen Aether, so löst sich vorzugsweise eine färbende Substanz, und es bleibt ein gelbes Pulver, welches man dann in einer kleinen Menge warmen Aethers löst. Das beim Erkalten sich ausscheidende gelbe Krystallpulver ist *Amylimesatin* $C^{13}H^{16}N^2O$, entstanden nach der Gleichung:

$$C^8H^5NO^2 + C^5H^{11}.H^2N = H^2O + (C^8H^5NO)''C^5H^{11}.N.$$

	berechnet		gefunden
13 C	156	72,2	72,1
16 H	16	7,4	7,6
2 N	28	13,0	12,6
O	16	7,4	—
	216	100,0.	

Es ist sehr löslich in Weingeist und daraus schwierig krystallisirt zu erhalten. Schon geringe Mengen Weingeist reichen hin, das gelbe Pulver in eine glasige Masse zu verwandeln, und es mufs deshalb weingeistfreier Aether angewandt werden. In Wasser löst sich die Substanz nicht, aber es bewirkt allmälig Zersetzung in Isatin und Amylamin, und der Ueberschufs an letzterem bewirkt dann ebenfalls sehr bald die Bildung einer harzigen Masse. Das Amylimesatin ist etwas hygroscopisch; ein Präparat, welches ich nun zehn Monate lang in einer mit Kork verschlossenen Röhre aufbewahre, ist gänzlich in ein dunkelgelbes Glas verwandelt. Säuren und Alkalien bewirken rasche Zersetzung in die Componenten. Versetzt man die hellgelbe ätherische Lösung mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure, so entsteht im ersten Augenblick eine weifse Trübung; diese verschwindet sogleich wieder und am Boden des Gefäfses sammelt sich ein Tropfen tiefrother Flüssigkeit an. Der Aether enthält ebenfalls Isatin in Lösung. Bei der Zersetzung mittelst der Alkalien entsteht selbstverständlich ein Isatinsäuresalz. Präparate, welche durch einen geringen Ueberschufs an Amylamin verharzt sind, lassen sich hiervon im luftleeren Raum über Schwefelsäure befreien und geben dann beim Zerreiben ein gelbes Pulver *).

Die von der Reinigung des Rohproducts herrührende ätherische Lösung enthält neben etwas Amylimesatin noch einen anderen Körper, welcher sich aber immer nur in geringer Menge bildet. Beim Verdunsten des Aethers bleibt er als braungelber Firnifs, welcher mit Säuren in Isatin- und Amylaminsalz zerfällt. Ich habe diese Substanz nicht näher untersucht.

---

*) Die ätherische Lösung des Amylimesatins giebt mit schwefliger Säure direct das oben beschriebene Isatosulfit.

Aethylanilin scheint in verdünnter alkoholischer Lösung gar nicht auf das Isatin einzuwirken. Erhitzt man aber einen Theil Isatin mit zwei Theilen Aethylanilin unter Zufügung eines gleichen Volums Alkohol, so löst sich ersteres zu einer schwarzrothen Flüssigkeit. Versetzt man dieselbe nach kurzem Kochen mit etwa dem 10fachen Volum wasserfreien warmen Aethers, so beginnt nach einigen Stunden eine Krystallisation, welche mehrere Tage lang zunimmt. Es bilden sich hierbei sehr schön rosettenförmig vereinigte schwefelgelbe Blättchen, ähnlich dem Phenylimesatin. Die Ausbeute ist eine verhältnifsmäfsig geringe. Dampft man die von den Krystallen abgegossene Lösung ab, trocknet den Rückstand bei 100° und zieht dann mit kleinen Mengen Aether aus, so bleibt ein gelbes Pulver. Ein gleiches Pulver kann man erhalten, wenn man Isatin ohne Alkoholzusatz mit Aethylanilin erhitzt; es entsteht in diesem Falle eine stark gefärbte glasige Masse, welche durch Behandeln mit kleinen Mengen Aether ebenfalls ein dunkelgelbes Pulver hinterläfst. Die Ausbeute ist gröfser, aber nur nach der zuerst angegebenen Methode gelingt es, ein reines Präparat zu erhalten. Die Reinigung durch mehrmaliges Auflösen in geringen Mengen Weingeist und Ausfällen durch Wasser ergab kein besonders günstiges Resultat. Die Krystalle und das gelbe Pulver haben dieselbe Zusammensetzung. Sie sind *Aethylphenylimesatin* :

$$(C^8H^5NO)'' \begin{cases} C^2H^5.C^6H^5.N \\ C^2H^5.C^6H^5.N \end{cases}$$

gebildet nach der Gleichung :

$$C^8H^5NO^2 + 2\,C^8H^{11}N = H^2O + C^{24}H^{25}N^3O.$$

Es werden hier also die Reste von zwei Moleculen Aethylanilin durch das zweiwerthige Isatinresiduum zusammengelöthet.

	berechnet		Krystalle	Pulver
24 C	288	77,6	77,2	77,05
25 H	25	6,7	6,8	6,8
3 N	42	11,4	—	—
O	16	4,3	—	—
	371	100,0.		

Die Verbindung ist nicht in Wasser, wenig in Aether und leicht in Weingeist löslich. Säuren, Alkalien und heifses Wasser bewirken Zersetzung in Isatin und Aethylanilin. Die weniger reinen Präparate verwandeln sich im Verlaufe einiger Monate in eine firnifsartige Masse. Auch bei der Zersetzung durch Säuren bildet sich immer ein wenig einer harzigen Substanz. — Bezüglich der Einwirkung anderer Amine auf das Isatin wurde noch constatirt, dafs auch Toluidin und Allylanilin unter Wasserausscheidung einwirken und gelbe Verbindungen entstehen lassen, welche ohne Zweifel eine den obigen ähnliche chemische Constitution besitzen.

Wenn wir nun, mit Berücksichtigung der Aldehydfunction des Isatins, eine die chemischen Beziehungen andeutende Formel für dasselbe entwickeln wollen, so haben wir zunächst folgende Punkte ins Auge zu fassen :

1) Werden bei der Zerstörung des Isatins zwei Kohlenstoffatome abgespalten, so entstehen Phenylderivate, in welchen eine Stickstoffseitenkette mit dem Benzinrest verbunden ist, z. B. Anilin $C^6H^5.NH^2$.

2) Wird nur ein Kohlenstoffatom abgespalten, so bleibt meist der Stickstoff in der Verbindung, während zugleich ein zweites und wahrscheinlich in der Aldehydgruppe CHO direct mit dem Benzinrest verbundenes Kohlenstoffatom zu Carboxyl CO^2H oxydirt wird; so bildet sich z. B. Anthranilsäure $C^6H^4\{^{NH^2}_{CO^2H}$. Wird dagegen

3) das Stickstoffatom abgeschieden, so nimmt dieses immer mindestens ein Kohlenstoffatom mit sich. Es mufs

also ein Kohlenstoffatom vermittelst des Stickstoffs mit dem Benzinrest verbunden sein; dieser Kohlenstoff ist nicht derjenige der Gruppe CΘH, da derselbe sich in dem Umsetzungsproduct als Carboxyl CΘ²H vorfindet. Hierher gehört z. B. die Bildung von Salicylsäure $C^6H^4\begin{cases}\Theta H\\ C\Theta^2H\end{cases}$.

Diese Betrachtungen führen für das Isatin zu der Umsetzungsformel:

$$C^6H^4\begin{cases}N=C=\Theta\\ CH\Theta\end{cases}.$$

Wir haben in dieser Formel eine stabiler gesättigte Stickstoffseitenkette und eine labil gesättigte Aldehydgruppe; die Einwirkungen der Reagentien beziehen sich also vorzugsweise auf letztere. Der Sauerstoff dieser Gruppe ist eben so leicht durch Amine abzuspalten, wie diefs bei anderen Aldehyden der Fall ist. Die rückständige zweiwerthige Gruppe $C^6H^4\begin{cases}N.C\Theta\\ CH..\end{cases}$ ist etwa dem Aethylidén $(H^3C-CH)''$ zu vergleichen. Es ergiebt sich hieraus eine analog dem Vinyl (H^3C-C) dreiwerthige, aber als einwerthig functionirende Gruppe $C^6H^4\begin{cases}N.C\Theta\\ C...\end{cases}$ und ferner die dem Aethyl (H^3C-CH^2) und dem Oxyäthyl $(H^3C-CH.\Theta H)$ zu vergleichenden einwerthigen Gruppen:

$$C^6H^4\begin{cases}N.C\Theta\\ CH^2.\end{cases} \quad \text{und} \quad C^6H^4\begin{cases}N.C\Theta\\ CH.(\Theta H).\end{cases}$$

Auf diese Gruppen müssen auch die von Laurent beschriebenen amidartigen Condensationsproducte bezogen werden. Wir haben hier zunächst die von Laurent als Isamsäure bezeichnete Verbindung und ein derselben entsprechendes Amid:

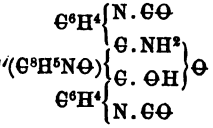
$$\left.\begin{matrix}C^6H^4\begin{cases}N.C\Theta\\ CH.NH^2\end{cases}\\ C^6H^4\begin{cases}CH.\Theta H\\ N.C\Theta\end{cases}\end{matrix}\right\}\Theta$$

Isamsäure

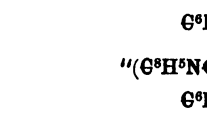
$$\left.\begin{matrix}C^6H^4\begin{cases}N.C\Theta\\ CH.NH^2\end{cases}\\ C^6H^4\begin{cases}CH.NH^2\\ N.C\Theta\end{cases}\end{matrix}\right\}\Theta$$

Isamamid.

Werden in diesen beiden Verbindungen die zwei Wasserstoffatome durch den Sauerstoff eines dritten Isatinmoleculs als Wasser ausgeschieden und tritt hierfür das zweiwerthige Isatinresiduum ein, so entstehen zwei ganz entsprechende Producte höherer Condensation :

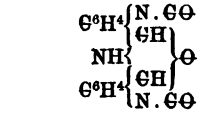


Isatilim

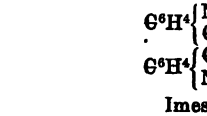


Isatimid.

Der Isamsäure und dem Isamamid entsprechen ferner zwei Imidverbindungen :

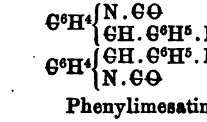


Imasatin

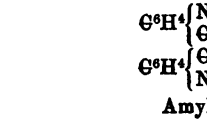


Imesatin

und an letzteres schliefsen sich die Substitutionsproducte :

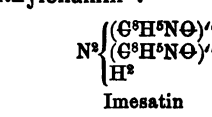


Phenylimesatin

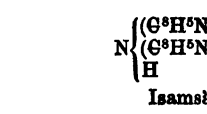


Amylimesatin.

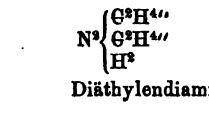
Es wird hierbei angenommen, dafs zwei Affinivalenzen der beiden Stickstoffatome sich gegenseitig sättigen. Imesatin verhält sich zur Isamsäure etwa wie Diäthylendiamin zu Dioxyäthylenamin :



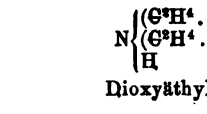
Imesatin



Isamsäure



Diäthylendiamin



Dioxyäthylenamin.

Phenyl- und Amylimesatin schliefsen sich an andere früher von mir beschriebene Aldehydderivate organischer Basen :

$N^2\begin{cases}C^8H^5NO\\C^8H^5NO\\2\,C^6H^5\end{cases}$ Phenylimesatin

$N^2\begin{cases}C^2H^4\\C^2H^4\\2\,C^6H^5\end{cases}$ Diäthylidéndiphenamin

$N^2\begin{cases}C^7H^6O\\C^7H^6O\\2\,C^6H^5\end{cases}$ Salicylanilid.

Ebenso ist das Product der Einwirkung des Aethylanilins auf das Isatin den früher von mir beschriebenen ähnlichen Körpern analog:

$N\begin{cases}C^2H^5.C^6H^5\\C^8H^5NO''\\N\begin{cases}C^2H^5.C^6H^5\end{cases}\end{cases}$ Aethylphenylimesatin

$N\begin{cases}C^2H^5.C^6H^5\\C^7H^{14}''\\N\begin{cases}C^2H^5.C^6H^5\end{cases}\end{cases}$ Oenanthylidéndiäthyldiphenamin.

Bei den gewöhnlichen Aldehydderivaten organischer Basen sind die basischen Eigenschaften bereits wenig hervortretend und bei den Ammoniakderivaten der Aldehyde (Hydramide) sind diese Eigenschaften ebenfalls kaum bemerklich. Letztere Verbindungen werden durch Säuren leicht in ihre Componenten zersetzt. Noch viel leichter erfolgt die Zersetzung bei den ammoniakalischen Isatinderivaten und die basischen Eigenschaften sind daher gänzlich zurückgedrängt. Als der Phenylgruppe angehörig tritt indessen der Umstand hervor, dafs der Wasserstoff das Hydroxyls eher eine Ersetzung durch Metalle zuläfst.

Die in obigen Formeln angedeuteten Beziehungen zwischen Isamsäure und Isamamid einerseits und Isatilim und Isatimid andererseits finden ihre Begründung darin, dafs es unter der Einwirkung des Isatins gelingt, das Isamamid direct in Isatimid überzuführen. Das isaminsaure Ammoniak, welches bei höherer Temperatur Wasser verliert und Isamamid liefert, läfst bei Gegenwart von Isatin Isatimid entstehen. Es wurden sechs Gramm Isatin in eine concentrirte Lösung von Kaliumisatat verwandelt und dieses zur Ueberführung in Ammoniumisatat nach Laurent mit überschüssiger warmer concentrirter Lösung von Ammoniumsulfat versetzt. Die im Wasserbade fast zur Trockne gebrachte Masse wurde mit Weingeist ausge-

zogen und die weingeistige Lösung im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand, ein nicht vollkommen auszutrocknendes Gemenge von Ammoniumisatat und Isamat wurde in wenig kochendem absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung unter Zusatz von vier Gramm Isatin in zugeschmolzener Röhre mehrere Stunden auf 110° erhitzt. Die dickflüssige, noch Ungelöstes enthaltende Masse wurde im Wasserbade getrocknet und mehrmals mit lauem Wasser behandelt; heifses Wasser kann nicht angewandt werden, weil dieses das Ganze in einen harzigen Klumpen verwandelt. Das Wasser zieht vorzugsweise anorganische Sulfate, Isatin und vielleicht etwas unverändertes Ammoniumisamat aus. Bei Behandlung des Rückstandes mit warmem absolutem Alkohol bleibt ein braunes Harz, welches ohne Zweifel auch in Weingeist schwer lösliches Imasatin einschliefst. Die erste Krystallisation aus der rothen weingeistigen Lösung ist Isatin und nicht verwandeltes Isamamid; die zweite orangefarbene Krystallisation liefert bei weiterer Reinigung aus absolutem Alkohol ein schimmerndes gelbes Pulver und auch die dritte Krystallisation liefert noch etwas von dieser Substanz. Die Mutterlaugen enthalten eine halbkrystallinische harzige Masse, ohne Zweifel ein Gemenge von mehreren der von Laurent beschriebenen Körper. Die angewandten zehn Gramm Isatin hatten nur etwas über zwei Gramm des gelben Krystallpulvers geliefert; es zeigte die Reactionen und die Zusammensetzung des Isatimids :

	berechnet		erste Kryst.	zweite Kryst.
24 C	288	65,6	65,4	65,5
17 H	17	3,9	3,95	3,9
5 N	70	16,0	16,2	—
4 O	64	14,5	—	—
	439	100,0.		

Nach der Stickstoffbestimmung zu urtheilen, war dem Isatimid noch eine sehr geringe Menge Isamamid beigemengt.

Beide sind sich im Aeufseren und in ihren Löslichkeitsverhältnissen ziemlich ähnlich. — Aus den verschiedenen Nebenproducten dieser Operation konnten mittelst Behandlung mit warmer Salzsäure etwa vier Gramm noch etwas dunkel gefärbten Isatins wiedergewonnen werden.

Die vorgeführten Formeln lassen das Imasatin als das der Isamsäure zugehörige Imid betrachten :

$$N\begin{cases}(C^8H^5N\Theta.\Theta H)'\\(C^8H^5N\Theta.\Theta H)'\\H\end{cases} - H^2\Theta = N\begin{cases}(C^8H^5N\Theta.\Theta H)'\\(C^8H^5N\Theta)''\end{cases}$$

Isamsäure — Imasatin (Isamimid).

Das in letzterem noch befindliche Hydroxyl kann wahrscheinlich durch den typischen Wasserstoff des Ammoniaks oder organischer Basen eliminirt werden und es müssen dann Verbindungen entstehen, welche mit Imesatin und seinen Substitutionsderivaten identisch oder isomer sind. Eingehendere Versuche in dieser Richtung scheiterten bis jetzt an der schwierigen Reindarstellung des schwerlöslichen Imasatins. Einige Versuche mit unreinem Material haben mir bis jetzt nur gezeigt, dafs gesättigtes weingeistiges Ammoniak bei 100° verändernd einwirkt. Diese Versuche werden später fortgesetzt werden.

Auch unter den Reductionsproducten des Isatins befinden sich einzelne Verbindungen, welche sich mit Hülfe obiger Formel für das Isatin als den Ammoniakderivaten analoge Condensationsproducte darstellen lassen. Hierher gehören z. B. :

$$C^6H^4\begin{cases}N.C\Theta\\CH\end{cases}\Big\}\\ C^6H^4\begin{cases}CH\\N.C\Theta\end{cases}\Big\}$$

Indin

$$C^6H^4\begin{cases}N.C\Theta\\CH^2\end{cases}\\ C^6H^4\begin{cases}CH^2\\N.C\Theta\end{cases}$$

Hydrindin

$$C^6H^4\begin{cases}N.C\Theta\\CH^2\end{cases}\Theta\\ C^6H^4\begin{cases}CH^2\\N.C\Theta\end{cases}$$

Isatan

$$C^6H^4\begin{cases}N.C\Theta\\CH^2\Theta\end{cases},\\ C^6H^4\begin{cases}CH^2\Theta\\N.C\Theta\end{cases}$$

Isatyd

und die geschwefelten Derivate des letztern. Studien über die Ammoniakderivate dieser condensirten Reductionsproducte wären besonders geeignet, uns eine klarere Einsicht in die Beziehungen zwischen diesen beiden Reihen von Isatinderivaten zu verschaffen. Es erscheint indessen passend, zunächst abzuwarten, was die von Baeyer und Knop begonnenen Untersuchungen über die Reductionsproducte des Isatins, ohne Zweifel auch bezüglich der condensirten Derivate, Neues ergeben werden. Es mufs diefs um so eher geschehen, als die Isatinformel, welche Baeyer und Knop annehmen zu müssen glauben, etwas von derjenigen abweicht, welche uns oben zur Darlegung der Beziehungen zwischen den Ammoniakderivaten gedient hat. Sollten weitere Untersuchungen die oben angedeutete Auffassung der condensirten Reductionsproducte nicht als zweckentsprechend erscheinen lassen, so würde hiermit die Richtung weiterer Versuche eine Aenderung erleiden müssen.

Florenz, im März 1867.

Ueber Aequivalenzverhältnisse der Eiweifskörper;

von Prof. *Schwarzenbach* in Bern.

Seit meiner vorigen Abhandlung über diesen Gegenstand *), in welcher ich aus dem Metall- und Schwefelgehalt der neuen Platinverbindungen des Albumins und Caseïns den Schlufs ziehen mufste, dafs sich ihre Mischungsgewichte wie

*) Diese Annalen CXXXIII, 185.

1 : 2 gegenüber stehen, so zwar, dafs das Aequivalent des Caseïns die Hälfte von demjenigen des Eiweifses betrage, habe ich nicht aufgehört, die Sache weiter zu verfolgen und sie durch bedeutende Vervielfältigung der Untersuchungen zu bestätigen. An dem früher als thatsächlich Gemeldeten hat sich nun begreiflicher Weise Nichts geändert, vielmehr sind die angegebenen Zahlen von 11,2 und 5,6 pC. Platin so constante Ergebnisse der Analysen*), dafs hierüber Nichts mehr zu bemerken ist. Nichtsdestoweniger bin ich jetzt der Ansicht, dafs man, um der Wahrheit näher zu stehen, für das Verhältnifs eine andere Ausdrucksweise wählen mufs, als es in jener Abhandlung geschehen ist; man wird hierzu durch eine Controlrechnung bestimmt, welche ich damals unterlassen hatte, auf die ich aber kurz nach dem Erscheinen des Aufsatzes von befreundeter Seite aufmerksam gemacht wurde. Setzt man nämlich das Mischungsgewicht des Caseïns zu 806 als der Hälfte von demjenigen des Albumins, so würde ein darin enthaltenes Aequivalent Schwefel (16) schon 2 pC. der Masse ausmachen und das gefundene eine Procent würde nur ein halbes Aequivalent Schwefel repräsentiren, was nicht statthaft ist; man wird also der Natur der Sache entsprechender formuliren, indem man die Mischungsgewichte gleich setzt und *das Eiweifs als einbasische Verbindung mit zwei Aequivalenten Schwefel, das Caseïn als zweibasische Verbindung mit einem Aequivalent Schwefel bezeichnet.* Hiernach dürfte dann der Bildungsvorgang des Caseïns aus dem Albumin allerdings auch nicht als eine Spaltung in zwei gleichwerthige Hälften, sondern müfste als Austausch eines Aequivalentes Schwefel gegen ein Aequivalent Metall aufgefafst werden.

---

*) Bei der Rechnung auf Seite 193 bitte ich die Zahl 0,6 Zeile 5 v. o. im Eiweifs zu 0,56 zu corrigiren.

Durch diese Aenderung der Ausdrucksweise verliert das Verhältnifs nicht an Interesse; möglicherweise aber konnte dasselbe noch bedeutend an Werth gewinnen durch Ausdehnung der einschlägigen Untersuchungen auf die übrigen Proteïnkörper, wenn sich ähnliche Beziehungen zwischen ihnen auffinden lassen sollten. Es wurden deshalb die übrigen eiweifsartigen Substanzen in analoger Weise in Platinverbindungen übergeführt und die gewonnenen Combinationen mit nachstehenden Resultaten analysirt.

I. *Vitellin.*

Im Jahre 1852 hat Lehmann nach längerem Zögern und mannigfacher Wiederholung der Untersuchungen zuerst mit Bestimmtheit den Ausspruch gethan, die Proteïnsubstanz des Eidotters sei ein Gemenge von Albumin und Caseïn, und gab als Beleg zu seiner Behauptung die Methode der Trennung beider Körper und die Eigenschaften des gewonnenen Caseïns an, unter welch' letzteren neben den Löslichkeitsverhältnissen besonders seine vollständige Coagulirbarkeit durch Kälberlab als characteristisch hervorgehoben wurde. Wenn nun irgend ein Untersuchungsverfahren geeignet erschien, den Lehmann'schen Satz bestätigen oder widersprechen zu lassen, so war es das meinige, indem die so bedeutende Differenz im Metallgehalte der Platinverbindungen beider Substanzen nothwendig zur Entscheidung führen mufste.

Es wurden deshalb die Dotter zehn frischer Eier mit Wasser zerrührt und so oft mit neuen Portionen Aether behandelt, bis derselbe nach der Verdampfung keinen Rückstand mehr hinterliefs, die kleberartige Masse dann so lange mit Wasser ausgesüfst, bis eine ablaufende Probe des letzteren durch Erhitzen nicht mehr die geringste Trübung erlitt. Beide Operationen sind ziemlich zeitraubend, doch müssen sie nothwendig bis zu den angegebenen Punkten durchgeführt werden,

wenn die analytischen Resultate der Platinniederschläge richtig ausfallen sollen, indem sonst entweder durch eingeschlossenes Fett, oder durch Mengung beider Eiweifskörper Störungen herbeigeführt werden. Diese werden jedoch, ungeachtet aller auf das Auswaschen verwendeten Mühe, nicht völlig vermieden, wenn man unterläfst, den von Lehmann als Caseïn angesprochenen Theil einige Male in kohlensaurem Natron zu lösen und durch Säuren wieder zu fällen. Nachdem dieses geschehen war, wurde die Masse längere Zeit mit Eisessig gekocht, wobei sie durchscheinend wurde und sich allmälig löste. Der durch Kaliumplatincyanür in dieser Lösung erzeugte Niederschlag sammelte sich bald zu einem leicht filtrirbaren und auswaschbaren Coagulum, welches bei 110° C. bis zur constantem Gewicht getrocknet wurde. Die Verbindung schmilzt in der Hitze, bläht sich durch entweichende brennbare Gase stark auf und hinterläfst das Platin endlich rein, aber als compacte Masse, welche man mehrfach zu zertheilen suchen mufs, um keine Kohle darin eingeschlossen zu lassen.

0,592	Grm.	hinterliefsen	0,065	Platin	= 10,98 pC.
0,462	„	„	0,0516	„	= 11,17 „
0,614	„	„	0,0686	„	= 11,18 „

Eine Portion war zwar mit Wasser und Aether erschöpft, aber nicht in kohlensaurem Natron gelöst und wieder gefällt worden; die Platinverbindung war gelb und ergab einen Ausfall an Metall. 0,2925 Grm. hinterliefsen 0,03 Platin = 10,25 pC.

Aus diesem Platingehalte folgt also zunächst zur Evidenz, dafs man denselben zweibasischen Proteïnkörper vor sich hat, der in der Milch neben Eiweifs existirt; diese Annahme wird besonders durch die Schwefelbestimmung unterstützt, welche als Durchschnittszahl aus vielen Verbrennungen mit sehr geringen Differenzen 1 pC. als Schwefelgehalt ergab.

Schliefslich mag noch daran erinnert werden, dafs die früher untersuchte Caseïnverbindung sich auch durch ihre Schmelzbarkeit in der Hitze, ihr Aufblähen und den compacten Zustand des hinterlassenen Platins von der Eiweifsverbindung unterschieden hatte.

Das von diesem Caseïn abgelaufene Waschwasser wurde mit Essigsäure angesäuert und ebenfalls mit dem Gmelin'schen Salze gefällt; der erhaltene Niederschlag ergab im Mittel aus drei Bestimmungen 5,49 pC. Platin.

Es bildet somit diese Untersuchung eine neue Bestätigung der Lehmann'schen Arbeit, und man wird, wie diefs auch in neueren Handbüchern geschehen ist, um Irrungen zu vermeiden die Bezeichnung „Vitellin" entweder ganz fallen lassen müssen, oder sie höchstens noch so gebrauchen, wie man etwa von „Margarin" spricht, um einen abgekürzten Namen für ein bekanntes Gemenge zu haben. Immerhin wird die physiologische Chemie von dem Umstand Notiz zu nehmen haben, dafs *bei der Bildung des jungen Thieres sowohl als bei seiner ersten Ernährung dieser zweibasische Eiweifskörper eine hervorragende Rolle spielt*, während ein solcher, wie wir nachher sehen werden, im weiter entwickelten Organismus bisher nirgends mehr aufgefunden werden konnte.

II. *Globulin.*

Zur Untersuchung des als Globulin bezeichneten Proteïnstoffes wurden die Linsen von 25 Ochsenaugen mit Wasser und Glaspulver zerrieben; die resultirende etwas dickliche Flüssigkeit filtrirt so langsam, dafs es gerathen erscheint, dieselbe auf mehrere Filter zu vertheilen, indem, besonders bei Sommerwärme, leicht Zersetzungen eintreten, ehe man eine hinlängliche Quantität klarer Lösung gewinnt.

Das mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzte Filtrat lieferte mit tropfenweise zugesetztem Reagens

wegen unvollkommener Mischung nur einzelne Flocken; wurde aber durch Umrühren der Contact beider Flüssigkeiten innig gemacht, so entstand eine steife weifse Kleistermasse, die sich auch nach 8 Stunden noch nicht in ein Deposit und überstehende Flüssigkeit trennte und dadurch die Befürchtung erregte, es möchte auch hier die Filtration wieder sehr schwer durchzuführen sein. Gegen Erwarten ging diese jedoch ziemlich leicht von statten, eben so wie die nachfolgende Auswaschung; die kleisterartige Masse war blendend weifs und mufste auch im halbtrockenen Zustande vom Filter gelöst werden, weil sie bei fortschreitendem Wasserverluste dem Papiere zu stark zu adhäriren drohte. Im Luftbade reducirte sich ihr Volum aufserordentlich; sie wurde durchsichtig und glasartig, ohne die geringste Bräunung zu zeigen. Diese glasähnliche Form der Verbindung ist im höchsten Grade spröde, so dafs sie unter dem Pistill in viele weit umher geschleuderte Theilchen zerfährt und man in offenen Gefäfsen nicht ohne bedeutenden Verlust pulverisiren kann; dabei ist sie ziemlich hygroscopisch, und obschon sie nicht gerade bedeutende Quantitäten von Wasser anzieht, so geschieht diefs doch so rasch, dafs man zur Ermittelung des Platingehaltes das bis zu constantem Gewicht getrocknete Pulver am Besten aus einem verschlossenen tarirten Röhrchen nimmt, und letzteres zurückwiegt, wie es bei Elementaranalysen geschieht.

In der Hitze schmilzt auch diese Verbindung zu einer dicklichen Masse, welche durch die entweichenden Gase sehr stark aufgebläht wird; das zurückbleibende Platin ist aber schwammig und läfst die letzte Spur darin enthaltener Kohle leicht ohne mechanische Nachhülfe verbrennen.

0,506 Grm. Substanz hinterliefsen 0,29 Grm. Platin = 5,73 pC.

(Das Platin enthielt eine geringe Menge Salze, nach dem Auskochen mit Wasser wog es noch 0,28 Grm. = 5,53 pC.)

Als Mittel aus vier folgenden Bestimmungen wurde 5,58 pC. erhalten.

Der Metallgehalt ist somit hier völlig mit demjenigen des einbasischen Eiweifses übereinstimmend.

III. *Syntonin.*

Aus essigsaurer Lösung wird das Syntonin durch Kaliumplatincyanür als eine anfänglich so durchsichtige Gallerte abgeschieden, dafs es leicht wäre, die Bildung derselben zu übersehen, wenn man nicht durch die eingetretene Unbeweglichkeit der Flüssigkeit auf sie aufmerksam würde; am Aehnlichsten ist die Ausscheidung Anfangs derjenigen des Kieselsäurehydrates aus einer verdünnten Wasserglaslösung durch Salzsäure, doch bilden sich bald flockige Gerinnsel. Erwärmt man nun die Flüssigkeit mit ihrer Gallerte bis zum Kochen, so zieht sich letztere in dichte Massen zusammen; auch diese sind indefs im Ueberschufs des Fällungsmittels und in verschiedenen Mineralsäuren leicht löslich. Es mufs hier eines merkwürdigen mikroscopischen Befundes gedacht werden, welchen diese Platinverbindung zeigt, wenn sie aus dem homogen gallertartigen Zustande in den flockigen und dichten übergeht; die erstere Form kann nämlich unter dem Mikroscope als völlig gleichartige glasige Masse nur an etwas geringerem Lichtdurchlasse und an den Grenzen von umgebender Flüssigkeit unterschieden werden, die letztere Form zeigt ein granulöses Ansehen und eine Unzahl von stark lichtbrechenden Kugeln, welche bald einzeln, bald zu gröfseren Massen aggregirt auftreten; man wird übrigens sogleich sehen, dafs diese Erscheinung später auch makroscopisch wird. Auf dem Filtrum ist die Verbindung bläulich durchscheinend und wird dadurch der Kieselgallerte noch ähnlicher; Filtriren und Auswaschen gehen sehr leicht von statten.

In halbtrockenem Zustande löst sie sich leicht in compacten gelatinösen Massen vom Papiere, zieht sich auf dem Wasserbade schon stark zusammen und prefst hierbei klare Flüssigkeit aus, welche zur Beschleunigung des Trocknens abgegossen werden kann; sie wird dann lederartig zäh und endlich durchscheinend und glasähnlich. Die ganz getrocknete Substanz zeigt eine höckerige unebene Oberfläche, die sich unter der Loupe als aus Kugelsegmenten bestehend erweist und in rundlichen Massen ganz die s. g. Maulbeerform darbietet. Die physikalischen Eigenschaften der trockenen Masse stimmen mit denen der früher beschriebenen überein.

In der Hitze decrepitiren die glashellen Stücke lebhaft, schmelzen und hinterlassen schwammiges Platin.

0,74 Grm. gaben 0,041 Platin = 5,54 pC.

Als Mittelzahl aus vier weiteren Bestimmungen wurden 5,55 pC. gefunden.

Auch diese Verbindung führt somit den Metallgehalt des einbasischen Eiweifses.

IV. *Fibrin.*

Schon in der früheren Abhandlung wurde bemerkt, dafs die Platinverbindung des spontan geronnenen Faserstoffes insoferne eine Ausnahme unter diesen Körpern bilde, als dieselbe die schneeweifse Farbe ihres feuchten Zustandes schon im Wasserbade gegen eine bräunliche vertausche. Ob hiermit ein wirklicher Zersetzungsprocefs verbunden, oder eine blofse Umlagerung Ursache ist, kann ich nicht sicher angeben, doch neige ich mich eher letzterer Ansicht zu, weil der glasige Zustand eintritt, ohne dafs ein Verlust irgend einer Art (z. B. von Schwefelwasserstoff) wahrgenommen werden kann.

0,3071 Grm. trockener Substanz gaben 0,0171 Platin = 5,568 pC.

Durchschnittszahl aus fünf weiteren Analysen 5,56 pC.

Der spontan geronnene Faserstoff ist somit von derselben Werthigkeit, wie das gewöhnliche Eiweifs.

Bei den letzten drei Verbindungen wurden keine Schwefelbestimmungen mehr ausgeführt, indem diese Untersuchungen nicht die Erforschung der Formeln der Eiweifskörper, sondern diejenige ihrer Aequivalenz zum Zwecke hatten; da nun durch die möglichste Uebereinstimmung im Platingehalte die Identität derselben für Eiweifs, Globulin, Syntonin, Fibrin und eine Abtheilung des früheren Vitellins einerseits, für Caseïn und die zweite Abtheilung des Vitellins andererseits zur Evidenz dargethan war, so konnte die gestellte Aufgabe als gelöst betrachtet werden. Ich bin zwar überzeugt, dafs zur Revision der Formeln der Eiweifskörper, schon der beschriebenen physikalischen Eigenschaften wegen, keine Combinationen derselben geeigneter sind als diese, und dafs sich die einschlägige Untersuchungsreihe dankbar erweisen wird.

Was das Caseïn anbelangt, so dürfte man nun vielleicht zu dem Vorschlage berechtigt sein, dessen rein mercantilischen Namen fallen zu lassen und gegen eine wissenschaftliche Bezeichnung auszutauschen, welche seine Beziehung zum Eiweifs ausdrückte; es ist diefs indefs nicht geradezu nothwendig, indem man die Vorstellung des ermittelten Verhältnisses mit dem bisherigen Ausdrucke verbinden kann; dagegen ist es um so wesentlicher, dasselbe zu betonen, als darin ein nicht unbedeutender Beitrag zur Erklärung des Umstandes liegt, dafs Alkalialbuminate die Reactionen des Caseïns vollständig, bis zur Fällbarkeit durch Lab zeigen können.

Bern, im April 1867.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

18. Ueber einige Oxydationsproducte des Naphtalins;

von Dr. *F. Lossen.*

Das Naphtalin, im Jahre 1820 von Garden in dem Steinkohlentheer entdeckt, ist seit dieser Zeit häufig Gegenstand der Untersuchungen der hervorragendsten Chemiker gewesen. Die chemische Literatur weist eine Reihe der interessantesten Arbeiten über diesen Körper auf.

Eine Seite jedoch ist bis jetzt fast gänzlich unberücksichtigt geblieben: das Studium der Producte der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf dasselbe. Es sind hierüber nur einige Versuche von Laurent bekannt. Untersuchungen in dieser Richtung sind es, welche ich in nachstehender Abhandlung mittheile.

Producte der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Naphtalin.

I. *Einwirkung einer Lösung von übermangansaurem Kali auf Naphtalin.*

Wird Naphtalin mit einer siedenden Lösung von übermangansaurem Kali, gleichviel, ob dieselbe verdünnt oder concentrirt ist, behandelt, so tritt Reduction der Uebermangansäure zu Mangansuperoxyd ein, die Lösung wird farblos unter Ausscheidung des Mangansuperoxyds, das überstehende Naphtalin ist vollständig farblos, vollständig flüchtig, zeigt den richtigen Schmelzpunkt, und aus der Lösung desselben

in Alkohol bleibt beim Verdunsten nur Naphtalin zurück. Es enthält also kein neues Gebilde.

Die wässerige Salzlösung von dem Niederschlage von Mangansuperoxyd getrennt reagirt stark alkalisch. Säurezusatz macht eine Menge Kohlensäure entweichen. Eingeengt mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt giebt sie an denselben einen sauren Körper ab. Die mit Aether erschöpfte Lösung enthält nichts Organisches mehr. Beim Abziehen des Aethers bleibt ein farbloser krystallinischer Rückstand, der in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisiren aus derselben farblose glänzende dünne Blätter, welche getrocknet Aehnlichkeit mit Naphtalin haben. Beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhält man wohlausgebildete rechtwinkelige Tafeln. In einer Proberöhre erhitzt schmelzen diese Krystalle und man erhält neben Wasser ein Sublimat, aus langen vierseitigen Nadeln bestehend. Dieses ganze Verhalten läfst keinen Zweifel darüber, dafs dieser Körper Phtalsäure, dieses Sublimat Phtalsäureanhydrid ist.

Eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ergab aus

0,3643 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz 0,7713 CO_2, entsprechend 0,2103 C, und 0,1283 H_2O, entsprechend 0,01426 H.

	Gefunden	Berechnet		
C	57,74	57,8	C_8	96
H	3,91	3,6	H_6	6
O	38,35	38,6	O_4	64
	100,00	100,0		166.

Die von diesen Krystallen getrennte Mutterlauge enthält keine anderen Körper. Es ergiebt sich hieraus, dafs bei dieser Oxydationswirkung blofs Phtalsäure entsteht. Aus der Menge des kohlensauren Kali's ist zu schliefsen, dafs auch diese bei

weiterer Einwirkung weiter zu Kohlensäure verwandelt wird. Die Menge der Phtalsäure erschien im Verhältnisse zu der der Kohlensäure und des angewandten Naphtalins eine verhältnifsmäfsig geringe.

II. *Einwirkung eines Gemisches von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Naphtalin.*

Hierüber ist von Laurent*) Einiges mitgetheilt. Er beschreibt eine Säure (*Acide naphtesique*) von der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_4$, welche er bei der Behandlung von Naphtalin mit obengenanntem Gemische erhalten haben will. Laurent giebt nach Gmelin Folgendes an:

Bringt man Naphtalin mit zweifach-chromsaurem Kali und etwas Wasser und Schwefelsäure zusammen, so wird es bei mehr Wasser schwach, bei weniger Wasser stärker angegriffen. Behandelt man nun diese Masse mit Wasser, filtrirt vom unveränderten Naphtalin ab, und überläfst die Lösung 1 bis 2 Monate sich selbst, so krystallisirt Chromalaun, Anfangs rein, dann mit weifsen stecknadelkopfgrofsen Körnern bedeckt. Diese in Weingeist gelöst bleiben beim Verdunsten der Lösung als krystallinische Masse zurück, die durch Sublimation zu reinigen ist. Dieser Körper krystallisirt in rhombischen Nadeln und schmilzt unter 100°. Die Säure löst sich wenig in Wasser.

Die Analyse ergab Laurent folgende Zahlen:

		Berechnet	Gefunden
10 C	120	63,14	62,94
6 H	6	3,16	2,93
4 O	64	33,70	34,13
$C_{10}H_6O_4$	190	100,00	100,00.

*) Rev. scient. XIV, 560; Compt. rend. XXI, 36; Gmelin's Handbuch VII, 8 u. 26.

Laurent bemerkt selbst: „Nach einem vorläufigen Versuche ist das Atomgewicht viel kleiner, als es nach dieser Formel sein müfste."

Diesen Versuch Laurent's habe ich wiederholentlich in der beschriebenen Weise nachgeahmt. Ich habe dabei stets den sauren Körper in der beschriebenen Weise ausgeschieden gefunden, aber dieser Körper erwies sich stets als Phtalsäure, und ich kam bald zu der Annahme, dafs sich hier Laurent wohl in irgend einer Weise getäuscht haben müsse und dafs auch er Phtalsäure in Händen gehabt habe. Er giebt an, dafs die Säure durch Sublimation zu reinigen sei, und es geht aus seiner Mittheilung hervor, dafs er dieses Sublimat zu seiner Analyse benutzt hat. Da aber das Sublimat der Phtalsäure das Phtalsäureanhydrid ist, so erklärt sich Laurent's Irrthum einfach durch die Vergleichung seiner Zahlen mit den für dieses berechneten:

		Berechnet			
		für $C_{10}H_6O_4$		für $C_8H_4O_3$	
Laurent's Zahlen		Naphtessäure		Anhydrid der Phtalsäure	
C	62,94	C	63,16	C	64,9
H	2,93	H	3,16	H	2,7.

Pafst auch der Kohlenstoffgehalt besser mit der für $C_{10}H_6O_4$ berechneten Zahl, so stimmt doch auf jeden Fall der gefundene Wasserstoffgehalt so genau, wie dieſs gewöhnlich der Fall ist, mit dem für Phtalsäureanhydrid berechneten.

Ich habe das in beschriebener Weise erhaltene Sublimat der Analyse unterworfen.

0,4453 Grm. geschmolzenen Sublimats gaben 1,045 CO_2 und 0,1123 H_2O, entsprechend 0,285 C und 0,0125 H.

	gefunden	verlangt für $C_8H_4O_3$
C	64,00	64,9
H	2,80	2,7.

Zur weiteren Controle habe ich das Silbersalz der Säure dargestellt, indem ich die Lösung der Ammoniakverbindung, welche nicht als phtalsaures Ammoniak zu verkennen war, mit einer Lösung von Silbersalpeter versetzte, den entstandenen Niederschlag auswusch und bei Lichtabschlufs wiederholt umkrystallisirte. Das Silbersalz besteht aus perlglänzenden Schuppen und verpufft beim schnellen Erhitzen, ganz wie von dem phtalsauren Silber angegeben.

0,3255 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes gaben 0,1848 Ag = 56,78 pC. Ag, 0,2830 $C O_2$ = 0,0772 C und 0,0320 H_2O = 0,0036 H.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_4Ag_2O_4$
C	23,71	C	25,25
H	1,09	H	1,05
Ag	56,78	Ag	56,85
O	—	O	16,85
			100,00.

Die Analyse dieser Verbindung läfst sich schwierig ausführen, weil dieselbe äufserst leicht verpufft. Ich habe die Substanz deshalb mit geglühtem Quarzpulver gemischt verbrannt; die Differenz im gefundenen Kohlenstoffgehalte ist hiernach leicht erklärlich.

Bei Bestimmung des Schmelzpunktes des von mir erhaltenen Phtalsäureanhydrids fand ich denselben abweichend von dem von Laurent angegebenen und in alle Lehrbücher übergegangenen. Ich fand denselben bei Anhydrid, welches durch einmalige Sublimation aus Phtalsäure erhalten war, bei 131° C. Die grofse Differenz zwischen diesem und dem von Laurent angegebenen (105°) veranlafste mich, die Bestimmung zu wiederholen. Zu diesen Versuchen nahm ich vollständig reine, auf verschiedene Weise dargestellte Phtalsäure, welche durch Schmelzung und längeres Erhitzen bis zum Siedepunkte des Anhydrids vollständig in dieses übergeführt wurde. Dieser

Siedepunkt liegt bei 276° C. Die mit gröfseren Mengen auf's Sorgfältigste ausgeführten Bestimmungen ergaben übereinstimmend 128° C. als Schmelzpunkt. 105° Réaumur entsprechen gerade 131° Celsius. Es scheint hiernach, dafs Laurent die Bestimmung mit einem Anhydride, welches noch etwas Phtalsäure enthielt, und mittelst eines Réaumur'schen Thermometers ausgeführt hat.

Den Schmelzpunkt der Phtalsäure habe ich bei 184° C. gefunden. Die Säure schmilzt unter heftiger Wasserdampfentwickelung und Uebergang in Anhydrid.

Als zweites Product der Einwirkung erwähnten Gemisches auf Naphtalin beschreibt Laurent *) eine schön rosenrothe Substanz, Carminaphtone, für die er die Zusammensetzung $C_9H_4O_4$ angiebt.

Man erhält diesen Körper durch Behandlung des bei der Operation überschüssigen, jetzt gelbbraun gefärbten Naphtalins, mit einer kochenden Lösung von Alkalien, am Besten von kohlensaurem Natron. Man erhält hierdurch eine tiefbraun gefärbte Lösung, aus der sich beim Uebersättigen mit Säure rothe Flocken abscheiden. Die Farbe dieser Flocken ist nicht gleichbleibend bei verschiedenen Operationen, und hängt von der kürzeren oder längeren Dauer der Einwirkung der alkalischen Lösung, in welcher der Körper mit Begierde Sauerstoff zu absorbiren scheint, ab. Dafs derselbe nicht ein unmittelbares Product der Oxydationswirkung des Gemisches ist, zeigt sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des überschüssigen gelbbraunen Naphtalins. Neben Naphtalin zeigt sich in dem Rückstande derselben nur ein braungelbes Harz. Bei der Behandlung dieser Lösung mit Sodalösung kann man einen schnellen Farbenübergang von Gelbbraun durch Grün- und Rothbraun beobachten; langsamer

*) Compt. rend. XXI, 26.

zeigt sich derselbe bei der Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Harzes.

Schüttelt man die Salzlösung, welche die rothen Flocken suspendirt enthält, mit Aether, so nimmt derselbe den Niederschlag auf. Die carmoisin- bis braunrothe Lösung zeigt beim Verdunsten, dafs sie ein Gemisch von Körpern gelöst enthält. Der Rückstand derselben besteht nämlich aus braungelben und carmoisinfarbenen Krusten. Alkohol löst den braunen Körper mit Zurücklassung des rothen. — Man hat keinen Anhalt für die Reinheit des letzteren Körpers, da derselbe ganz unkrystallinisch und in Lösung äufserst veränderlich erscheint. Das Endproduct der Oxydation desselben scheint mir der ihn begleitende gelbbraune Körper zu sein. Beide verhalten sich als schwache Säuren. Letzteres Product werde ich bei den Producten der Oxydationswirkung eines Gemisches von Braunstein und Schwefelsäure auf Naphtalin, bei welcher dasselbe in gröfserer Menge erhalten wird, beschreiben.

Erwähnen will ich hier noch, dafs ein Gemisch von Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure dieselbe Oxydationswirkung auf Naphtalin äufsert, wie ein Gemisch von zweifachchromsaurem Kali und Schwefelsäure.

III. *Producte der Oxydationswirkung eines Gemisches von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure auf Naphtalin.*

Ein Gemisch von gepulvertem Braunstein und mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure wirkt beim Erhitzen energisch auf Naphtalin ein. Es entweicht unter starkem Schäumen viel Kohlensäure, und das geschmolzene Naphtalin färbt sich intensiv gelbroth und wird zähflüssig. Ich nahm diese Operation in einer geräumigen Retorte vor, der eine gekühlte Vorlage angelegt war, aus welcher ich von Zeit zu Zeit das mit Wasserdämpfen übergegangene

Naphtalin nebst dem condensirten Wasser in die Retorte zurück gab. Die Einwirkung unterbrach ich, als das Product zähflüssig geworden und nur wenig Naphtalin mehr mit den Wasserdämpfen überging. Verdünnt man nun den Retoreninhalt mit Wasser und trennt das Ungelöste durch Filtration von der Manganvitriollösung, so erhält man eine harzige spröde braunrothe Masse mit unverändertem Mangansuperoxyde gemischt. — Aus der Lösung des Manganvitriols krystallisirt beim Erkalten und weiter beim Einengen derselben ein Körper in sternförmig gruppirten rhombischen Tafeln. Dieses Product ist *Phtalsäure*, wie sich bei der Reinigung und näheren Untersuchung ergab.

Dinaphtyl, $C_{20}H_{14}$. — Kocht man das Gemenge von Mangansuperoxyd und harziger Masse mit Alkohol wiederholt aus, bis derselbe nur noch schwach gefärbt erscheint, und überläfst die vereinigten rothgelben Auszüge der Abkühlung, so scheidet sich zuerst eine ziemliche Menge eines rothen Harzes in Tropfen aus, welche sich zu einer Masse vereinigen. Beginnt dann die Abscheidung gelber Warzen auf derselben, so giefst man zweckmäfsig die Flüssigkeit ab und erhält nun eine Krystallisation einer gröfseren Menge eines Körpers in dieser Form. Von noch anhängendem rothem Harze befreit man denselben durch Entfärben der alkoholischen Lösung durch viel Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. So gereinigt stellt derselbe perlmutterglänzende Blättchen von sehr schwachgelblicher Farbe dar. Nur durch Sublimation gelang es mir, den Körper vollständig farblos zu erhalten.

Aus Aether, in welchem der Körper viel leichter löslich ist als in Alkohol, krystallisirt derselbe in moosförmigen Anhäufungen, an denen keine bestimmte Krystallform erkennbar ist. Beim langsamen Erkalten einer Lösung desselben in Aether-Alkohol erhält man denselben dagegen in vollständig

ausgebildeten, regulär erscheinenden Octaëdern krystallisirt. Schwefelkohlenstoff löst den Körper in grofser Menge. Benzin verhält sich ähnlich wie Alkohol, auch krystallisirt er in derselben Form aus diesem Lösungsmittel.

Der Körper schmilzt bei 154° C., ist vollständig flüchtig und verbrennt mit stark rufsender Flamme. Der Siedepunkt desselben liegt über dem des Quecksilbers. Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes seines Dampfes konnte bei dem hohen Kochpunkt desselben wegen Mangel an geeigneten Apparaten nicht ausgeführt werden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe :

I. 0,2726 Grm. der geschmolzenen Substanz gaben 0,9442 $C O_2$ = 0,2575 C = 94,45 pC. C und 0,1415 H_2O = 0,0157 H = 5,77 pC. H.

II. 0,2910 Grm. Substanz gaben 1,0067 $C O_2$ = 0,2746 C = 94,35 pC. C und 0,1500 H_2O = 0,0167 H = 5,73 H.

Im Mittel		Berechnet für $C_{20}H_{14}$			
C	94,40	C	94,49	C_{20}	240
H	5,75	H	5,51	H_{14}	14
	100,15		100,00		254.

Der geringe Wasserstoffgehalt, welcher ja fast stets etwas zu hoch gefunden wird, erlaubte nicht, das Atomverhältnifs von Kohlenstoff und Wasserstoff aus den gefundenen Zahlen sicher zu ermitteln.

Nachstehend beschriebener Körper, das Dibromdinaphtyl, giebt Aufschlufs über dieses Verhältnifs.

Es entsteht derselbe aus dem so eben beschriebenen Kohlenwasserstoffe, dem Dinaphtyl, durch Einwirkung der entsprechenden Brommenge unter Austritt von Wasserstoff :

$$C_{20}H_{14} + 4\,Br = C_{20}H_{12}Br_2 + 2\,HBr.$$

Das Dinaphtyl entsteht aus dem Naphtalin durch directe Oxydation :

$$2\left\{\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} + O = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Auf welche Weise dasselbe noch erhalten werden kann, wird weiter unten angegeben werden.

Dibromdinaphtyl, $C_{20}H_{12}Br_2$, erhält man wie oben bemerkt.

Ein zweckmäfsiger Apparat zu seiner Darstellung besteht aus einem Systeme von runden Glasscheiben, welche in dünner Lage mit dem Kohlenwasserstoffe bestreut so über einander geschichtet sind, dafs genügend grofse Zwischenräume zur Circulation der Bromdämpfe bleiben. Man erreicht diefs durch Dazwischenlegen von Stücken eines dicken Glasscherbens. Das System steht auf einem flachen Gefäfse, welches etwas Wasser zur Absorption des HBr enthält. Auf der obersten Glasplatte befindet sich ein Gefäfs, in welches das abgewogene Brom gegeben wird. Das ganze auf einer Glasplatte stehende Gebäude ist mit einer Glasglocke bedeckt. Ist das Brom im oberen Gefäfse verschwunden und der Luftraum in der Glocke nur noch wenig von Bromdämpfen gelb gefärbt, so sammelt man die entstandene Bromverbindung und kocht sie zur Trennung von mehr gebromtem Producte und unverändertem Dinaphtyl mit Alkohol aus, in welchem das Dibromdinaphtyl fast unlöslich ist. Man erhält so die Verbindung als weifses Pulver, dessen Lösung aus siedendem Benzol dieselbe in sehr schönen, Linien langen, farblosen, stark lichtbrechenden, dünnen monoklinischen Prismen ausfallen läfst.

I. 0,2277 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,206 AgBr = 0,08767 Br = 38,46 pC.

II. 0,2453 Grm. gaben 0,223 AgBr = 0,0949 Br = 38,71 pC.

Im Mittel gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}Br_2$
38,59 pC. Brom	38,85 pC. Brom.

Das Dibromdinaphtyl ist unzersetzt flüchtig, schmilzt bei 215° C., ist in Alkohol fast nicht, in Aether etwas mehr löslich; siedendes Benzol (unter 120° siedendes Benzol des

Handels) nimmt eine gröfsere Menge auf und läfst beim Erkalten fast die ganze gelöste Menge schön krystallisirt ausfallen. Man erhält die Verbindung aus dieser Lösung am Besten rein. Aus einem Gemisch von Alkohol-Aether und Schwefelkohlenstoff, in welch letzterem das Dibromdinaphtyl äufserst leicht löslich ist, erhält man dasselbe bei freiwilliger Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs aus derselben in gröfseren Krystallen.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab aus 0,3685 Grm. bei 100° getrocknete Verbindung 0,7854 $C O_2$ = 0,2142 C und 0,1051 H_2O = 0,01168 H.

	gefunden	berechnet für $C_{20}H_{12}Br_2$	
C	58,12	240	58,25
H	3,17	12	2,91
Br	38,59	160	38,84
	99,88	412	100,00.

Das Dibromdinaphtyl zeigt eine aufserordentliche Widerstandsfähigkeit. Alkoholische Kalilösung, Cyankaliumlösung, Ammoniaklösung, essigsaures Kali, essigsaures Silber, mit demselben längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt, lassen dasselbe vollständig unverändert.

Rauchende Salpetersäure löst die Verbindung beim Erwärmen unter Bildung einer Nitroverbindung auf, welche durch Wasser in gelben Flocken ausgefällt wird. Aus der Lösung in siedendem Alkohol fällt die Verbindung in gelben Harzkügelchen. Ich habe dieselbe noch nicht untersucht, weil man keinen Anhalt zu ihrer Reindarstellung in kleinerer Menge hat.

Hexabromdinaphtyl, $C_{20}H_8Br_6$. — Wird Dinaphtyl mit einem Ueberschusse von Brom übergossen, so tritt heftige Reaction ein, die Masse erwärmt sich stark und es entweicht viel Bromwasserstoffgas. Löst man nun das Product der Einwirkung in Schwefelkohlenstoff, schüttelt mit Natronlösung und verdunstet das Lösungsmittel, so erhält man eine bei

gewöhnlicher Temperatur feste, gelbe, harzartige Masse. Diefs Product löst sich leicht in Aether, weniger in Alkohol und auf Zusatz desselben zur ätherischen Lösung wird das Gelöste zum grofsen Theile in Gestalt eines gelben Pulvers ausgefällt. Unter dem Mikroscope erscheint dasselbe aus kleinen gelben, fast gleich grofsen Harzkügelchen bestehend.

Eine Bestimmung des Bromgehaltes dieses über Schwefelsäure getrockneten Pulvers ergab Folgendes:

Aus 0,262 Grm. Substanz wurden erhalten 0,4081 AgBr = 0,1736 Br, entsprechend 66,27 pC. Br.

Für $C_{20}H_8Br_6$ berechnen sich 65,93 pC. Br.

In diesem Endproduct der Einwirkung des Broms auf Dinaphtyl, welches ich Hexabromdinaphtyl nennen will, sind also 6 Atome Wasserstoff durch Brom ersetzt.

Es gelingt leicht, durch nascirenden Wasserstoff an Stelle dieses Broms wieder Wasserstoff einzuführen. Schüttelt man die Lösung des Körpers in Aether-Alkohol, dem etwas Wasser zugesetzt ist, unter zeitweiligem Erwärmen mit Natriumamalgam, so bemerkt man keine Wasserstoffentwickelung, die gelbe Farbe der Lösung schwindet und man erhält jetzt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig reines Dinaphtyl. (Dasselbe war bromfrei, es hatte den Schmelzpunkt 154° und zeigte im Uebrigen alle Eigenschaften des Dinaphtyls.)

Hexachlordinaphtyl, $C_{20}H_8Cl_6$. — Chlor wirkt viel energischer auf den Kohlenwasserstoff. Es entsteht sofort ein harzartiges Product, und es ist mir nicht gelungen, ein dem Dibromdinaphtyl entsprechendes Chlorsubstitutionsproduct darzustellen. Das endliche Product der Einwirkung des Chlors enthält wie das des Broms sechs Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Man erhält diesen Körper in folgender Weise:

Man leitet durch eine Lösung des Dinaphtyls in Schwefelkohlenstoff so lange Chlorgas, bis dasselbe bei gelindem

Erwärmen nicht mehr absorbirt wird, bis kein Chlorwasserstoff mehr, sondern nur Chlor entweicht. Wascht man dann die Lösung des Products in Schwefelkohlenstoff durch aufeinanderfolgendes Schütteln mit kalter Natronlösung und Wasser, und verdunstet man endlich das Lösungsmittel, so bleibt eine harzige gelbe Masse als Rückstand, die in Aether gelöst und mit Alkohol ausgefällt wird. Das so erhaltene gelbe Harzpulver hat ganz das Aussehen der vorher beschriebenen Bromverbindung. Beide werden schon unter dem Siedepunkte des Alkohols klebrig, zusammenbackend, knetbar, und schmelzen bei etwas höherer Temperatur. Die geschmolzene Masse läfst sich wie geschmolzener Schellack in lange Fäden ziehen. Beim Erhitzen weiter über den Schmelzpunkt fangen beide Verbindungen an sich unter Brom- resp. Chlorwasserstoffaustritt zu zersetzen. Sie sind also nicht unzersetzt flüchtig.

Chlorbestimmungen, mit Producten verschiedener Darstellungen angestellt, gaben :

I. Aus 0,3105 Grm. geschmolzener Substanz 0,5781 AgCl = 0,14293 Cl = 46,03 pC.

II. Aus 0,3068 Grm. geschmolzener Substanz 0,5770 AgCl = 0,14266 Cl = 46,49 pC.

Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{20}H_8Cl_6$
46,26 pC.	46,19 pC. Cl.

Gegen nascirenden Wasserstoff verhält sich das Hexachlordinaphtyl wie das Hexabromdinaphtyl; es wird auf gleiche Weise mit Natriumamalgam behandelt in Dinaphtyl zurückverwandelt.

Tetranitrodinaphtyl, $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$. — Diesen Körper erhält man bei der Einwirkung starker Salpetersäure auf Dinaphtyl. Trägt man Dinaphtyl in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure ein, so erfolgt unter Erwärmung vollständige Lösung. Giefst man die orangegelbe Lösung in Wasser, so fällt die gebildete Nitroverbindung in gelben

Flocken aus. Zur Reinigung genügt es, dieselben mit Wasser zu waschen und aus der siedend bereiteten alkoholischen Lösung durch Abkühlung ausfallen zu lassen. Man erhält so ein, je nach der Dauer und der dadurch bedingten Gröfse der einzelnen Kügelchen, orange- bis gelborangefarbenes Pulver. Unter dem Mikroscope erscheint dasselbe aus feinen durchsichtigen harzartigen Kügelchen bestehend.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung und verpufft, weiter erhitzt, nach Art dieser Nitroverbindungen unter Abscheidung von Kohle.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab aus

I. 0,3082 Grm. Substanz 0,6236 $C O_2$ = 0,17007 C und 0,0716 H_2O = 0,00796 H.

II. 0,4744 Grm. Substanz, von anderer Darstellung herrührend, gaben 53,1 CC. Stickgas bei 9,3° und 0,7558 Meter Barometerstand, feucht gemessen.

Berechnet für $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$			gefunden
C_{20}	240	55,3	55,18
H_{10}	10	2,3	2,58
N_4	56	12,9	13,30
O_8	128	29,5	28,94
	434	100,0	100,00.

Durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure habe ich eine kleine Menge einer Base erhalten. Die Menge derselben war zu gering, um weiter untersucht werden zu können, als auf einige Reactionen. Die Base so wie ihre Salze erscheinen äufserst veränderlich. In Berührung mit Luft bräunen sich dieselben bald und es ist die Reindarstellung derselben hierdurch sehr erschwert. Chromsaures Kali erzeugt in den Lösungen ihrer Salze schön blaue oder violette Färbungen und Niederschläge. Durch weitere Einwirkung wird die Farbe jedoch in schmutziges Braun verändert. Salpetersäure erzeugt rothe Färbung, die jedoch bald in Gelb übergeht. Vielleicht

gelingt es glücklicheren Händen, bei Anwendung geeigneter Reductionsagentien die Verbindung in gröfseren Mengen darzustellen und zu studiren.

Ich habe unter den Producten der Oxydationswirkung eines Gemisches von chromsaurem Kali und Schwefelsäure eines braunen Körpers Erwähnung gethan. — Aus dem rothen Harze, welches ich als neben dem Dinaphtyl erhalten beschrieb, wird dieser Körper in gröfserer Menge durch Behandlung desselben mit siedender Kalilösung gewonnen. Man erhält hierbei eine tiefbraune Lösung, welche durch Filtration vom Ungelösten, einem harzigen Rückstande (einem Gemische von Dinaphtyl und wahrscheinlich dem mit Dinaphtyl polymeren Kohlenwasserstoffe, der unten näher beschrieben ist), getrennt, auf Zusatz von Säuren den Körper ausfallen läfst. Der Körper ist eine Säure und ist als Kalisalz in Lösung gewesen. Zur Reinigung löst man den gesammelten und ausgewaschenen blafsbraunen Niederschlag in Natron- oder Kalilösung und versetzt mit einer Lösung von essigsaurem Blei. Der entstandene braune Niederschlag wird durch Decantation, dann auf dem Filter ausgewaschen und endlich in Wasser suspendirt unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Niederschlag von Schwefelblei und freier Säure wird nach dem Auswaschen mit siedendem Alkohol extrahirt, der Alkohol von der Lösung abgezogen und der Säurerückstand mit Aether aufgenommen. Es bleibt hierbei etwas Kieselsäure zurück, welche von der Einwirkung des Kali's auf die Gefäfse herrührt. Beim Abziehen des Aethers hinterbleibt die Säure als hellbraune harzige spröde durchscheinende Masse. Es ist diese Säure vollständig unkrystallisirbar. Alkalien lösen die Säure mit intensiv brauner Farbe. Die Verbindungen mit derselben sind äufserst löslich

in Wasser und Alkohol und ebenfalls unkrystallisirbar, beim Verdunsten zur Trockne glänzende Krusten bildend. Mit Metall- und Erdmetallsalzen giebt die Lösung dieser Salze, sowie auch die alkoholische Lösung der Säure selbst schwerlösliche, fast unlösliche, flockige, amorphe Niederschläge von brauner Farbe.

In alkoholischer Lösung wird die Säure durch nascirenden Wasserstoff reducirt. Schüttelt man diese Lösung mit Natriumamalgam, so tritt Entfärbung ein und Säuren fällen nun farblose Flocken. In Berührung mit der Luft stellt sich die braune Farbe der Flüssigkeit äufserst schnell wieder her. Die Säure schmilzt über 110° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Kohlenabscheidung.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure gab :

I. Aus 0,2982 Grm. Substanz 0,8259 CO_2 = 0,22525 C = 75,53 pC. und 0,1187 H_2O = 0,01319 H = 4,42 pC.

II. Aus 0,2758 Grm. 0,7559 CO_2 = 0,20615 C = 74,71 pC. und 0,1087 H_2O = 0,01208 H = 4,38 pC.

III. Aus 0,3255 Grm. 0,8983 CO_2 = 0,24499 C = 75,27 pC. und 0,1303 H_2O = 0,01448 H = 4,45 pC.

Gefunden im Mittel		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$		
C	75,17	C_{20}	240	75,47
H	4,42	H_{14}	14	4,40
O	20,41	O_4	64	20,13
	100,00		318	100,00.

Das Silbersalz der Säure, durch Fällung aus der alkoholischen Säurelösung mit Silbersalpeter dargestellt, gab aus

0,1091 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,0431 Ag = 39,50 pC.

$C_{20}H_{12}Ag_2O_4$ verlangt 40,60 pC. Silbergehalt.

Ein Bleisalz, durch Fällung der alkolischen Säurelösung durch alkoholische Bleizuckerlösung erhalten, gab aus

0,3005 Grm. Substanz 0,1502 Pb = 49,98 pC. Pb.

$C_{20}H_{11}Pb_3O_4$ verlangt 49,65 pC. Pb.

Ein anderes Salz, ebenfalls aus alkoholischer Säurelösung

durch Bleizucker, aber unter Essigsäurezusatz dargestellt, ergab aus

I. 0,3267 Grm. 0,1883 Pb_2SO_4 = 0,1293 Pb = 39,39 pC. Pb.
II. 0,2768 Grm. 0,1611 Pb_2SO_4 = 0,11005 Pb = 39,85 pC. Pb.

Im Mittel gefunden	Für $C_{20}H_{12}Pb_2O_4$ berechnet
39,62 pC.	39,57 pC. Pb.

Die gefundenen Zahlen stehen in ziemlicher Uebereinstimmung mit den berechneten; ich kann mir jedoch nicht verhehlen, dafs diese Uebereinstimmung nicht genügt zu endgültigen Schlüssen über die Constitution dieses Körpers. Es wird dazu eine eingehendere Untersuchung desselben erforderlich sein, und es wird bei Gelegenheit des weiteren Studiums des Dinaphtyls, bei dessen zweckmäfsigster Darstellungsweise derselbe ja als Nebenproduct erhalten wird, dazu Veranlassung geboten sein.

Ich habe versucht, ob derselbe sich vielleicht aus Dinaphtyl durch Sauerstoffaddition erhalten lasse; Oxydationsmittel, wie die beschriebenen, führen dasselbe jedoch in Phtalsäure über und es ist keine Bildung eines Zwischenproductes hierbei bemerkbar.

Ich will hier noch eines Körpers Erwähnung thun, welchen man erhält, wenn man die ätherische Lösung der rothen Harzmasse, welche neben dem Dinaphtyl entsteht, mit wässerigem Ammoniak und die abgehobene ätherische Lösung dann mit Luft durchschüttelt. Es fällt alsdann aus ihr, deren Farbe sich hierbei aus Gelb in Grün ändert, der Körper in Flocken von schön rein grüner Farbe aus, welche durch Filtration vom Aether getrennt und mit Alkohol ausgewaschen werden. Der so erhaltene Körper ist stickstoffhaltig (entwickelt mit Natronkalk Ammoniak); er ist vollständig amorph, in Alkohol und Aether nicht, in Schwefelkohlenstoff äufserst leicht, mit schön dunkelgrüner Farbe löslich.

Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt er als dunkelgrüne durchscheinende Masse zurück. Eine Lösung von Natronlauge, Traubenzucker und Alkohol, wie man sie zur Reduction des Indigs anwendet, nimmt den Körper ohne Ammoniakentwickelung unter Entfärbung auf. Setzt man diese Lösung der Luft aus, so färbt sie sich sofort wieder grün und scheidet grüne Flocken aus. Verdünnt man dieselbe mit Wasser und schüttelt mit Luft, so erhält man den Körper wieder in früherer Menge und Farbe.

Die Menge, in welcher ich dieses Körpers habhaft werden konnte, war zu weiteren Untersuchungen nicht zureichend.

Anderweitige Darstellungsweise des Dinaphtyls. — War der erhaltene Kohlenwasserstoff Dinaphtyl, so mufste derselbe Körper erhalten werden aus Bromnaphtalin $C_{10}H_7Br$ und Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ durch Einwirkung von Natrium, ganz analog wie Fittig das Diphenyl aus Brombenzol erhalten.

Auf eine ätherische Lösung von Bromnaphtalin ist Natrium selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung. Käufliches Benzol, dessen Siedepunkt über dem Schmelzpunkt des Natriums liegt, leistet als Lösungsmittel bessere Dienste. Erhitzt man diese Lösung mit Natrium zum Sieden, so überzieht sich das Natrium mit einem dunkelbraunen Ueberzuge, welchen man durch Schütteln von Zeit zu Zeit vom geschmolzenen Natrium ablöst. Behält dasselbe eine blanke Oberfläche, so ist die Reaction beendet. Es hat sich eine grofse Menge des dunkelgefärbten Ueberzuges gebildet und man trennt denselben von der Lösung durch Filtration. Der Rückstand, den man nach dem Abziehen des Benzols erhält, besteht aus einem Gemische von Dinaphtyl und etwas Naphtalin, aus der Bromverbindung stammend. Ersteres wird daraus durch Krystallisation aus Alkohol rein erhalten.

Die Menge dieser Verbindung, welche man so erhält, ist unverhältnifsmäfsig gering. Es erklärt sich dieser Umstand bei der Untersuchung des braunen Ueberzuges. Dieser ist jedoch gemischt mit einer Menge kleiner Natriumkügelchen, und kann man auch die gröfseren mechanisch davon trennen, so bleibt doch zur Scheidung des Restes kein anderes Mittel, als den Körper in wasserfreien Alkohol einzutragen, das entstandene Natriumäthylat mit Wasser zu zersetzen und die mit Säure neutralisirte Lösung von dem nun pulverförmig gewordenen Producte abzufiltriren. So erhalten stellte dasselbe ein chocoladebraunes Pulver dar, welches aus kleinen Harzkügelchen besteht. Alkohol löst dasselbe fast gar nicht, Aether mehr, leicht Schwefelkohlenstoff. Fällt man den Körper aus dieser Lösung durch Zusatz von wenig Aether und viel mehr Alkohol, so erhält man denselben von etwas hellerer Farbe. Diese Färbung ist jedoch nicht abhängig von der Reinheit des Körpers, sondern lediglich von der gröfseren oder geringeren Gröfse der einzelnen Harzkügelchen, in welchen sich derselbe abscheidet.

Eine Elementaranalyse des bei 100° C. getrockneten Körpers gab :

Aus 0,2016 Grm. Substanz 0,6994 CO_2 = 0,19075 C = 94,62 pC.
und 0,1062 H_2O = 0,0118 H = 5,85 pC.

$C_{20}H_{14}$ oder eine dieser polymere Verbindung verlangt
94,49 pC. C und 5,51 pC. H.

Da ich vermuthete, die energische Reaction sei Veranlassung zur Bildung dieses Körpers und der geringen Ausbeute an Dinaphtyl, so versuchte ich die Darstellung des letzteren durch Einwirkung des weniger energisch wirkenden Zinknatriums, fand jedoch, dafs diese Legirung selbst in äufserst fein gepulvertem Zustande nicht auf Bromnaphtalin einwirkt, selbst wenn man dasselbe längere Zeit damit zum Sieden erhitzt.

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Natrium auf das Naphtalinchlorür bessere Resultate zu erlangen, habe ich auch diese Reaction studirt. Ich fand jedoch, dafs Natrium, wie diefs allerdings zu erwarten stand, weit energischer diese Verbindung angreift. Das Natrium wirkt hier schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die ätherische Lösung des Naphtalinchlorürs. Dieselbe erwärmt sich zum Siedepunkte des Aethers und bei dieser Temperatur verläuft die Reaction vollständig. Im Verlaufe derselben färbt sich die Flüssigkeit braun und es scheidet sich fortgesetzt ein graubraunes Pulver ab, welches sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit dem aus dem Bromnaphtalin auf gleiche Weise erhaltenen Körper erwies. Die Trennung des Natriums ist hier etwas erleichtert, da dasselbe nicht geschmolzen und der Körper pulverig abgeschieden ist. Die Untersuchung der ätherischen von demselben getrennten Lösung zeigte, dafs hier nur äufserst wenig Dinaphtyl gebildet wird; fast die ganze Menge des Naphtalinchlorürs ist in den dem Dinaphtyl polymeren Körper übergeführt.

Obgleich bei der beschriebenen Einwirkung von Natrium auf Bromnaphtalin oder auf die diesem entsprechende Chlorverbindung das durch Oxydation aus Naphtalin in gröfserer Quantität erhaltene Dinaphtyl nur in kleiner Menge entsteht, so dient dieser Umstand in Berücksichtigung der Leichtigkeit, mit der sich mehrere Molecule solcher Substanzen im Entstehungsmomente zu einem einzigen Molecul eines Polymeren condensiren, doch zur weiteren Bestätigung der Ansicht über die Constitution dieses Körpers, d. h., dafs derselbe als durch Aneinanderlagerung von zwei Moleculen $C_{10}H_7$ (als $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}$ bildlich ausgedrückt) entstanden angesehen werden kann.

Zum Schlusse bemerke ich, dafs vorstehend beschriebene Untersuchungen im chemischen Universitätslaboratorium in

Halle ausgeführt sind. Ich bin erfreut, dem Leiter dieses Instituts, Herrn Professor Dr. W. Heintz, an diesem Orte meinem Dank für stets bereitwillig und freundlich gespendeten Rath öffentlich Ausdruck geben zu können.

Halle, 15. April 1867.

---

19. Notiz über die Darstellung des diglycolsauren Kalks;

von *W. Heintz.*

Schon früher hatte ich die Beobachtung gemacht, dafs bei Verwerthung der Abfälle von der Bereitung des Monochloressigsäureäthers, welche aufser Monochloressigsäure sehr viel Salzsäure enthalten, zur Darstellung von glycolsaurem und diglycolsaurem Kalk die Ausbeute an letzterem im Verhältnifs zu ersterem stets besonders grofs ausfiel. Ich glaubte diefs dadurch erklären zu dürfen, dafs das durch Sättigung jener Flüssigkeit gebildete Chlorcalcium vermöge seiner Fähigkeit, Wasser zu binden, die Bildung einer gröfseren Menge des von dem glycolsauren Kalk eben durch einen Mindergehalt an Wasser sich unterscheidenden diglycolsauren Kalks bedingt habe.

Um diese Beobachtung zur Verbesserung der Darstellungsmethode der Diglycolsäure zu verwerthen, war noch erforderlich, zu versuchen, ob es auf eine einfache Weise gelingen möchte, die durch jene Einwirkung erzeugte diglycolsaure Kalkerde von der grofsen Menge Chlorcalcium und von dem glycolsauren Kalk zu trennen. Ich habe mich überzeugt, dafs ersteres durch absoluten Alkohol sehr leicht

gelingt. Von dem glycolsauren Kalk aber kann man ihn durch seine Eigenschaft, in etwa 60° C. warmem Wasser sich nicht merklich mehr als in kaltem Wasser zu lösen, leicht trennen.

Man verfährt wie folgt : Ein Theil Monochloressigsäure wird mit etwa drei Theilen Chlorcalcium und zehn Theilen Wasser in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben 10 Stunden lang gekocht, die mit kochendem Wasser verdünnte Flüssigkeit schnell filtrirt und das Filtrat nach Entfernung des überflüssigen Kalks durch Kohlensäure zum dünnen Syrup verdunstet. Durch Zusatz von etwa dem Dreifachen gewöhnlichen Alkohols scheidet man den gröfsten Theil der darin nicht löslichen Kalksalze von dem Chlorcalcium ab, filtrirt und wascht mit Alkohol aus oder prefst möglichst stark aus. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird nochmals im Wasser- oder besser Chlorcalciumbade möglichst vollkommen vom Alkohol und vom Wasser befreit, der Rückstand mit käuflichem absolutem Alkohol ausgekocht und die Flüssigkeit so lange mit absolutem Alkohol versetzt, bis dadurch keine Trübung mehr hervorgebracht wird. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag von Neuem abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und ausgeprefst. In der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit habe ich nur noch etwas Glycolsäure, aber keine Diglycolsäure auffinden können.

Die Kalksalze werden hierauf in kochendem Wasser gelöst und der zuerst herauskrystallisirende diglycolsaure Kalk von der Mutterlauge getrennt und durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt. Sobald beim weiteren Verdunsten der Mutterlauge neben den klaren durchsichtigen prismatischen Krystallen des diglycolsauren Kalks die äufserst feinen mikroscopischen Nädelchen des glycolsauren Kalks, welche oft die ganze Flüssigkeit gerinnen machen, anschiefsen,

trennt man sie dadurch, dafs man durch Zusatz von wenig heifsem Wasser den glycolsauren Kalk theils löst, theils abschlämmt, wobei der diglycolsaure Kalk fast vollkommen zurückbleibt. Beide Salze können dann durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Nach dieser Methode erhielt ich aus 11 Grm. etwas feuchter Monochloressigsäure, die etwa 10,5 Grm. reinen Hydrats entsprechen möchte, etwas über 8 Grm. krystallisirte diglycolsaure Kalkerde und fast 5 Grm. krystallisirte glycolsaure Kalkerde. Wäre die ganze Menge der Monochloressigsäure in diglycolsauren Kalk übergegangen, so hätten 15,5 Grm. desselben erhalten werden müssen. An glycolsaurem Kalk würde in gleichem Falle jene Menge Monochloressigsäure 14,6 Grm. geliefert haben müssen. Der Verlust, der eingetreten war, ist theils auf den Umstand zu schreiben, dafs der glycolsaure Kalk durch absoluten Alkohol nicht vollkommen von dem Chlorcalcium getrennt werden kann, theils darauf, dafs bei dem mehrfachen Umkrystallisiren eine kleine Menge Substanz verloren geht. Jedenfalls war bei diesem Versuch etwas mehr als die Hälfte der nach der Theorie möglichen Menge diglycolsauren Kalks wirklich gewonnen worden.

Ein anderer Versuch, bei welchem die Gegenwart von ungebundenem Wasser ganz vermieden wurde, führte zu ganz entgegengesetztem Resultat. Ich war der Meinung, dafs, wenn man Monochloressigsäure mit gebranntem Marmor im Ueberschufs vermischt, monochloressigsaurer Kalk und Kalkhydrat entstehen müsse, von denen ersterer durch die Erhitzung mit dem überschüssigen gebrannten Kalk auf 200° C. in diglycolsauren Kalk übergehen werde. Diese Vorgänge würden sich durch folgende zwei Gleichungen darstellen lassen :

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^2O\\Cl\\H\end{matrix}\right\}O\Big), 2\,CaO = \begin{matrix}(C^2H^2O)^2\\Cl^2\\Ca\end{matrix}\Big\}O^2, \begin{matrix}Ca\\H^2\end{matrix}\Big)O^2$$

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^2O)^2\\Cl^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2,\ CaO = \left.\begin{matrix}C^4H^4O^3\\Ca\end{matrix}\right\}O^2,\ CaCl^2.$$

Diefs ist indessen nicht der Fall. Es bildet sich unter diesen Umständen nur glycolsaure Kalkerde.

Kocht mân nämlich jenes Gemisch mit Wasser aus, und scheidet man das in der Lösung enthaltene Kalksalz, wie es oben beschrieben ist, von dem Chlorcalcium ab, so erhält man einen glycolsauren Kalk, der sich als solcher dadurch characterisirt, dafs er aus der wässerigen Lösung seiner ganzen Masse nach in jenen zarten, leicht aufschlämmbaren mikroscopischen Nädelchen krystallisirt, welche dem glycolsauren Kalk eigen sind, während von den gröfseren prismatischen Krystallen des diglycolsauren Kalks nichts beobachtet werden kann.

Die Umsetzung des monochloressigsauren Kalks geschieht also nicht mit Hülfe des überschüssigen gebromten Marmors, sondern des durch das Hydratwasser der Monochloressigsäure gebildeten Kalkhydrats nach der Gleichung :

$$\left[\left.\begin{matrix}(C^2H^2O)^2\\Cl^2\\Ca\end{matrix}\right]\right\}O^2,\ \left.\begin{matrix}Ca\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left[\left.\begin{matrix}(C^2H^2O)\\H\end{matrix}\right\}O\right]^2\Big\}O^2,\ CaCl^2.$$

Ein anderer Versuch, die Monochloressigsäure durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Aetzkalk zu zersetzen, lieferte zwar im Verhältnifs zum gebildeten diglycolsauren Kalk nur eine sehr kleine Menge glycolsauren Kalks, so dafs diese Methode die vortheilhafteste zu sein scheint zur Darstellung des ersteren Salzes. Allein trotzdem ist dieselbe nicht bequem. Denn nach 12stündigem Kochen im Wasserbade am umgekehrten Kühler wird nur eine kleine Menge der Monochloressigsäure in allerdings viel Diglycolsäure und nur wenig Glycolsäure verwandelt.

Halle, den 17. April 1867.

20. Ueber die Einwirkung des trockenen kohlensauren Natrons auf den Monochloressigsäureäther, über den Diglycolsäureäther und das Diglycolsäurediamid;

von *Demselben.*

Bei einer anderen Gelegenheit *) schon habe ich erwähnt, dafs bei Einwirkung von trockenem kohlensaurem Natron auf Monochloressigsäureäther bei 180 bis 200° C. ein schwer flüchtiger Aether entsteht, den ich aber nur in kleiner Menge erhalten konnte. Ich war von dem Gedanken ausgegangen, dafs hierbei möglicher Weise die Kohlensäure des kohlensauren Natrons in die neue Verbindung eingehen, und zwei Molecule des Restes, der übrig bleibt, wenn ein Molecul Monochloressigsäure sein Chlor verliert, zu einem complicirteren Molecul vereinigen werde.

Diese Ansicht war schon durch die früher angestellten Versuche, durch welche nachgewiesen worden ist, dafs bei jener Einwirkung sehr viel Kohlensäure frei wird, höchst unwahrscheinlich geworden. Indessen schien mir doch die weitere Untersuchung des bei jenen Versuchen beobachteten ätherartigen Körpers von hohem Kochpunkt interessant genug, um darin einen Anlafs zu finden, die Untersuchung mit etwas gröfserer Menge Substanz nochmals aufzunehmen.

In mehreren Röhren wurde vollkommen trockenes pulveriges kohlensaures Natron mit Monochloressigsäureäther eingeschmolzen und die Mischung 4 Stunden einer Temperatur von 180 bis 200° C. ausgesetzt. Dann wurde aus den Röhren durch Anschmelzen der ausgezogenen Spitzen die freigewordene Kohlensäure entlassen. Die auf's Neue zu-

*) Diese Annalen CXLI, 355.

geschmolzenen Röhren wurden nochmals derselben Einwirkung der Wärme 4 Stunden ausgesetzt, und diese Operation noch einmal wiederholt.

Der Röhreninhalt war dunkelbraun geworden, roch noch stark nach Monochloressigsäureäther; im festen Rückstande war aber dessenungeachtet noch sehr viel unverändertes kohlensaures Natron. Es ergiebt sich daraus, dafs selbst nach 12stündiger Einwirkung die Zersetzung nur eine sehr unvollkommene war.

Der Röhreninhalt wurde mit Aether geschüttelt und das darin sich nicht Lösende mit Aether gewaschen. In diesem Rückstande war noch organische Substanz enthalten, selbst nachdem durch Ansäuern der Lösung derselben mit Salzsäure eine braune humusähnliche Substanz gefällt war. Die mit kohlensaurem Natron genau neutralisirte, von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung ward bis zur Abscheidung von reichlichen Mengen Kochsalz eingekocht, die heifse Lösung von demselben abgegossen, der Niederschlag auch noch mit einer kleinen Menge heifsen Wassers abgewaschen und diese Operation so oft wiederholt, als noch wesentliche Mengen Kochsalz sich ausscheiden liefsen. Die Mutterlange ward mit Schwefelsäure und Alkohol so zersetzt, dafs das Natron vollkommen in den Niederschlag einging, die organischen Säuren aber neben Salzsäure und Schwefelsäure in der Lösung enthalten waren. Aus der Lösung ward die Schwefelsäure durch Barythydrat genau ausgefällt und darauf die filtrirte Flüssigkeit mit Kalkhydrat neutralisirt.

Die Lösung ward zur Scheidung des Chlorcalciums von den in der Lösung befindlichen Kalksalzen genau so behandelt, wie es in der vorstehenden Notiz angegeben ist; nur ward die alkoholische Chlorcalciumlösung noch mit dem gleichen Volum Aether vermischt, zur vollständigen Fällung derselben.

Mit Hülfe der ebenfalls in vorstehender Notiz beschriebenen Methode gelang es leicht, aus diesem Niederschlage sowohl glycolsauren als diglycolsauren Kalk darzustellen. Sie waren die einzigen Bestandtheile desselben.

Um keinen Zweifel zuzulassen, ob diese Salze wirklich die genannten waren, habe ich ihren Kalk- und Wassergehalt bestimmt.

0,2864 Grm. des glycolsauren Kalks verloren bei 180 bis 190° C. 0,0812 Wasser und hinterliefsen geglüht 0,0609 Kalk.

0,3138 Grm. des diglycolsauren Kalks verloren bei 180 bis 190°C. 0,1199 an Gewicht und hinterliefsen 0,0628 Kalk.

Gefunden sind also in jenem 28,36 pC. Wasser und 21,26 pC. Kalk (berechnet 27,5 pC. Wasser und 21,37 pC. Kalk), in diesem 38,21 pC. Wasser und 20,01 pC. Kalk (berechnet 38,57 pC. Wasser und 20,00 pC. Kalk).

Von der ätherischen Flüssigkeit wurde, nachdem sie längere Zeit mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gewesen war, der Aether im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand bei höherer Temperatur der Destillation unterworfen. Es ging viel Monochloressigsäureäther über; zuletzt stieg aber der Kochpunkt bedeutend und bei einer Temperatur von 220 bis 240° C. ging noch eine nicht unbedeutende Menge eines farblosen Destillates über, das immer noch etwas Chlor enthielt. Dieses wurde unter Verwerfen des zuerst Uebergehenden nochmals der Destillation unterworfen und bei 235 bis 240° C. ein farbloses, fast chlorfreies Destillat erhalten, welches ich für so weit rein hielt, dafs ich es der Analyse unterworfen habe. Die Analysen aber lehren, dafs die so erhaltene Substanz doch noch zu unrein war, als dafs durch sie allein die Constitution derselben hätte festgestellt werden können. Wenn man die Resultate derselben aber mit den Producten der Zersetzung dieses Körpers mittelst basischer Substanzen zusammenhält, so gelangt man dennoch zur Klarheit über dieselbe.

Die Analysen jener ätherartigen Flüssigkeit haben zu folgendem Resultate geführt :

I. 0,1787 Grm. derselben lieferten 0,3190 Kohlensäure und 0,1140 Wasser.

II. 0,2534 Grm. gaben 0,4540 Kohlensäure und 0,1610 Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	I.	II.
Kohlenstoff	48,68	48,86
Wasserstoff	7,09	7,06
Sauerstoff	44,23	44,08
	100,00	100,00.

Obgleich diese Analysen eine ziemlich einfache empirische Formel ($C^6H^{10}O^4$) zulassen, so kann diese doch nicht Anwendung finden, weil ein Körper von solcher Zusammensetzung unmöglich bei Einwirkung von Monochloressigsäureäther auf trockenes kohlensaures Natron entstehen kann. Vielmehr ergiebt sich aus derselben, dafs die analysirte Flüssigkeit noch ein Gemisch war. Allerdings war in derselben noch eine Spur Chlor aufgefunden worden, woraus man den Schlufs zu ziehen berechtigt ist, dafs ihr noch eine sehr kleine Menge Monochloressigsäureäther beigemischt war, freilich eine so kleine, dafs dadurch die analytischen Resultate nicht wesentlich können alterirt worden sein. Durch jene Einwirkung können möglicherweise die Aether dreier Säuren, nämlich der Glycolsäure, der Diglycolsäure und einer noch nicht bekannten, aus $C^5H^6O^7$ bestehenden entstehen. Dafs letztere sich nicht bildet, wird dadurch wahrscheinlich, dafs bei jener Einwirkung bedeutende Mengen Kohlensäure entweichen. Aus Glycolsäureäther konnte theils der Analyse, theils den Eigenschaften desselben nach die Hauptmasse des untersuchten Aethers nicht bestehen. Der Glycolsäureäther kocht bei 155° C.

Es erscheint daher am Wahrscheinlichsten, dafs der untersuchte Aether der Aether der Diglycolsäure ist, dem eine

kleine Menge eines kohlenstoff- und wasserstoffärmeren Aethers, vielleicht Glycolsäureäther, beigemengt ist. Der reine Diglycolsäureäther mufs bestehen aus $C^8H^{14}O^5$. Der Glycolsäureäther ist der Formel $C^4H^8O^3$ gemäfs zusammengesetzt. Die gefundenen Zahlen liegen zwischen beiden Formeln in der Mitte, und zwar denen des Diglycolsäureäthers näher, dessen Zusammensetzung sein mufs

Kohlenstoff	50,53
Wasserstoff	7,37
Sauerstoff	42,10
	100,00.

Um hierüber Gewifsheit zu erlangen, habe ich eine kleine Menge des Aethers zunächst der Einwirkung heifsen Wassers ausgesetzt, wodurch er allerdings, wenn auch nur langsam, zersetzt wird. Um die Zersetzung zu beschleunigen, fügte ich allmälig Barythydrat hinzu, so dafs nach vollständiger Auflösung des Aethers die Flüssigkeit neutral reagirte. Hierbei setzte sich eine reichliche Menge eines schwer löslichen, weifsen, krystallinischen Barytsalzes ab, welches gewaschen und durch kohlensaures Ammoniak zersetzt und durch Kalkhydrat in das neutrale Kalksalz verwandelt, schwer lösliche Krystalle lieferte, die volkommen die Eigenschaften und die Zusammensetzung des diglycolsauren Kalks besafsen.

0,3002 Grm. desselben verloren bei 180° C. 0,1143 Wasser und hinterliefsen 0,0610 Kalk, entsprechend 38,07 pC. Wasser und 20,32 pC. Kalk. Der diglycolsaure Kalk enthält 38,57 pC. Wasser und 20,00 pC. Kalk.

Die von dem schwer löslichen Barytsalz getrennte Flüssigkeit ward ebenfalls durch kohlensaures Ammoniak und Kalkhydrat in Kalksalz verwandelt. Die hinreichend eingedunstete Lösung setzte kleine feine nadelförmige Krystalle ab, welche ganz wie glycolsaurer Kalk erschienen. Durch Umkrystallisiren gereinigt, ward dieses Salz der Analyse unterworfen, wobei folgende Zahlen erhalten wurden :

0,1359 Grm. (die ganze Menge des erhaltenen Salzes) verloren bei 180° C. 0,0388 an Gewicht. Nach dem Glühen hinterblieben 0,0290 Grm. Kalk. Der glycolsaure Kalk enthält 27,5 pC. Wasser und 21,4 pC. Kalk, während der Versuch 28,5 pC. Wasser und 21,3 pC. Kalk ergeben hat.

Nachdem aber so viel glycolsaurer Kalk als möglich herauskrystallisirt war, hinterblieb freilich nur eine sehr kleine Menge einer Mutterlauge, welche nicht mehr Krystalle absetzte, sondern zu einer gummiartigen Masse eintrocknete. Ich nahm an, dafs in dieser Masse noch eine kleine Menge Chlorcalcium, aus der Spur Monochloressigsäureäther stammend, welcher bei der Rectification des Aethers nicht ganz hatte entfernt werden können, enthalten sein möchte, und dafs dadurch eine gewisse Menge glycolsauren Kalks zu krystallisiren verhindert sei.

Bei Fällung der möglichst concentrirten Mutterlauge mit Alkohol nahm dieser in der That etwas Chlorcalcium auf. Die sehr geringe Menge des dadurch abgeschiedenen, in Alkohol nicht löslichen Kalksalzes lieferte, in wenig Wasser gelöst und verdunstet, noch kleine Krystalle, freilich nur in so kleiner Menge, dafs sie nicht analytisch untersucht, nur an ihrer Form und an ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser als diglycolsaurer Kalk erkannt werden konnten. Es hinterblieb endlich eine noch reichlich Chlor enthaltende Mutterlauge, welche nur noch so wenig Substanz enthielt, dafs die weitere Untersuchung unmöglich war.

Aus diesen Versuchen schon ergiebt sich mit Sicherheit, dafs der bei der Einwirkung des kohlensauren Natrons auf den Monochloressigsäureäther entstehende schwer flüchtige Aether zumeist aus Diglycolsäureäther besteht, aber auch Glycolsäureäther enthält.

Um aber keinen Zweifel zu lassen über die Identität des Hauptbestandtheiles jenes Aethergemisches mit dem Diglycolsäureäther, habe ich diesen Aether, um ihn mit jenem

Product vergleichen zu können, durch Einwirkung von Jodäthyl auf diglycolsaures Silber dargestellt. Letzteres kann leicht durch Fällung einer concentrirten heifsen Lösung des diglycolsauren Kalks mittelst einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd dargestellt werden.

Wird das fein geriebene trockene Silbersalz mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodäthyl und wasserfreiem Aether in Röhren eingeschmolzen und diese Röhren der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt, so ist nach einigen Stunden die ganze Menge des Silbersalzes in den Aether verwandelt. Um diesen rein zu erhalten, hat man nur die farblose Flüssigkeit von dem gebildeten Jodsilber, welches mit Aether ausgewaschen werden kann, zu trennen, den Aether und das Jodäthyl, nachdem sie mehrere Tage mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gewesen, abzudestilliren und den Rückstand längere Zeit im Wasserbade zu erhitzen, während man einen Strom trockener Luft hindurchleitet. Hat man letztere Operation lange genug fortgesetzt, so ist der Aether und das Jodäthyl vollständig verflüchtigt, und es ist endlich nur nöthig, den Aether abzudestilliren, um ihn mit dem Aether vergleichbar zu machen, welcher durch die Einwirkung der Wärme auf ein Gemisch von kohlensaurem Natron und Monochloressigsäureäther entstanden war.

Die so gewonnene Flüssigkeit habe ich analysirt und folgende Resultate erhalten :

I. 0,3100 Grm. derselben lieferten 0,5695 Kohlensäure und 0,2049 Wasser.

II. 0,2451 Grm. gaben 0,4505 Kohlensäure und 0,1630 Wasser.

Die Zusammensetzung des Aethers ist :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	50,10	50,13	50,53	8 C
Wasserstoff	7,45	7,39	7,37	14 H
Sauerstoff	42,45	42,48	42,10	5 O
	100,00	100,00	100,00.	

Man sieht, dafs diese Zahlen im Kohlenstoffgehalt etwas unter denen bleiben, welche die Rechnung verlangt. In der That war der Aether auch nicht ganz rein, wie bei Einwirkung einer alkoholischen Ammoniaklösung auf denselben klar wurde, wobei die Flüssigkeit sich intensiv roth färbte, während ein dunkelrother, fast schwarzer krystallinischer Absatz entstand. Die Färbung rührte indessen nur von einer geringen Menge einer Beimengung her, denn durch Umkrystallisiren bei gleichzeitiger Anwendung von nur wenig Thierkohle konnte die krystallinische Substanz sehr leicht farblos dargestellt werden. Die Muttersubstanz jenes rothen Körpers war erst durch die Destillation erzeugt; denn aus dem nicht destillirten, nur bei 100° C. in einem Luftstrom ganz von dem überschüssigen Jodäthyl befreiten Aether entstanden auf Zusatz von alkoholischer Ammoniakflüssigkeit sehr bald fast farblose Krystalle.

Der Diglycolsäureäther ist eine farblose, nicht dicke, aber auch nicht besonders dünnflüssige, um 240° C. kochende, aber nicht ganz ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit von nur schwachem Geruch, der auch beim Erhitzen sich nicht bedeutend steigert. Sein Geschmack ist schwach süfslich, etwas brennend. In Wasser sinkt er unter. In kochendem Wasser löst er sich auf und ertheilt demselben saure Reaction. Offenbar bildet sich dabei Diglycolsäure und Alkohol. Durch Kochen mit den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden geschieht diese Zersetzung sofort; es bilden sich diglycolsaure Salze. Durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Ammoniak wird der Aether ebenfalls zersetzt. Es scheidet sich eine Krystallmasse aus, welche etwas näher zu untersuchen mir von Interesse schien, weil erwartet werden durfte, dafs sie das Diamid der Diglycolsäure sei, und weil dieses Amid die Zusammensetzung des Asparagins haben mufs.

Man erhält diesen Körper am Leichtesten rein, wenn man die wie oben angegeben erhaltene wasser- und alkoholfreie Lösung des Diglycolsäureäthers in jodäthylhaltigem Aether im Wasserbade und mit Hülfe eines Luftstroms gänzlich von Jodäthyl befreit und die rückständige Flüssigkeit unmittelbar mit etwa dem doppelten Volum einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol vermischt. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und setzt bald eine reichliche Menge kleiner farbloser Krystalle ab, welche mit Alkohol gewaschen und aus der wässerigen Lösung umkrystallisirt werden können, wobei jedoch starke Erhitzung, namentlich anhaltendes Kochen, vermieden werden mufs, weil der Körper dadurch langsam zersetzt wird. Es gelingt leicht, von dieser Substanz gröfsere Krystalle zu erhalten, wenn man schon gebildete Krystalle in die warme, nicht zu concentrirte Lösung legt.

Die Stickstoffbestimmung dieser Substanz konnte nicht nach der Methode von Will und Varrentrapp ausgeführt werden, weil sich schon beim Anreiben derselben mit Natronkalk Ammoniak entwickelte. Da aber ein Versuch lehrte, dafs dieselbe durch Kochen mit Kalkmilch unter reichlicher Ammoniakentwickelung vollständig in diglycolsauren Kalk übergeführt wird, so habe ich die Methode zur Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniaksalzen zu dieser Stickstoffbestimmung benutzt. Das Trocknen der Substanz darf nicht viel über 100° C. geschehen. Bei 115° C. nimmt sie offenbar unter Ammoniakentwickelung sehr allmälig an Gewicht ab, denn sie wird dabei ärmer an Stickstoff, wie der Versuch I. lehrt. Die zu demselben verwendete Substanz war mehrere Stunden bei 115° C. erhitzt worden.

I. 0,3403 Grm. bei 115° C. getrockneter Substanz gaben 0,4960 Platin.

II. 0,2665 Grm. bei 105° C. getrockneter Substanz lieferten 0,3963 Platin.

III. 0,3805 Grm. (ebenso getrocknet) gaben 0,5050 Kohlensäure und 0,2098 Wasser.

	I.	II. u. III.	berechnet	
Kohlenstoff	—	36,20	36,36	4 C
Wasserstoff	—	6,12	6,06	8 H
Stickstoff	20,71	21,12	21,22	2 N
Sauerstoff	—	36,56	36,36	3 O
		100,00	100,00.	

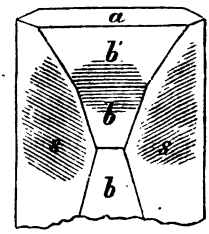
Hiernach ist die Formel dieses Körpers $C^4H^8N^2O^3$. Er ist in der That isomer mit dem Asparagin; er ist das Diglycolyldiamid :

$$N^2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^2O\end{matrix}\right\}O\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Das Diglycolyldiamid krystallisirt in rhombischen Prismen mit einem Winkel von circa 81°. Die Krystalle sind begrenzt durch die gerade Endfläche, und die scharfe Prismenkante ist mit zwei Paar Zuschärfungsflächen versehen, von denen das eine Paar über der Endfläche gemessen einen Winkel von 64°, das andere von 86° macht. Das Verhältnifs der Längen der durch diese Flächenpaare bestimmten Hauptaxen ist nahezu 3 : 2. Fig. 1 giebt ein Bild dieser Krystalle. Gemessen wurden folgende Winkel :

$a : b'$	=	133°
$a : b$	=	122°
$b : b$ über a	=	64°
$b' : b'$ über a	=	86°
$s : s$ über b	=	81°
$s : q$	=	90°

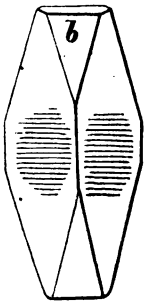
Fig. 1.



Die Prismenflächen sind meistens nicht gut ausgebildet; an deren Stelle treten dann die Flächen eines sehr spitzen Octaëders, welche stets gestreift und mehr oder weniger gekrümmt sind, namentlich da, wo sie in den Seitenkanten zusammenstofsen. Es entstehen dann Formen, wie sie Fig. 2 darstellt.

Die Krystalle sind ziemlich hart und zerreiblich, geruchlos, von schwachem, nicht characteristischem Geschmack, unveränderlich an der Luft. In Wasser sind sie löslich, wenn auch nicht ganz leicht. Heifses Wasser nimmt viel mehr davon auf, als kaltes. Namentlich in kochendem sind sie sehr leicht löslich, erleiden darin aber eine allmälige Zersetzung, so dafs Ammoniak frei wird. In Alkohol sind sie sehr schwer löslich; doch kann das Diamid, da es sich in kochendem Alkohol merklich leichter löst als in kaltem, aus dieser Lösung umkrystallisirt werden.

Fig. 2.



Wird das Diamid erhitzt, so schmilzt es zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Erhitzt man stärker, so fängt die Flüssigkeit an zu kochen, indem sie sich etwas bräunlich färbt. Dabei entwickeln sich Massen von Ammoniak und ein fester Körper sublimirt. Dieser ist nichts anderes als Diglycolimid, welches bekanntlich auch durch Destillation des sauren diglycolsauren Ammoniaks gewonnen werden kann. Die Zersetzung geschieht nach der Gleichung :

$$N^2\begin{cases}C^4H^4O^3\\H^2\\H^2\end{cases} = NH^3 + N\begin{cases}C^4H^4O^3\\H\end{cases}.$$

In caustischen Alkalien löst sich das Diamid auf, allein die Lösung entwickelt sehr bald Ammoniak und endlich kann die Bildung von Diglycolsäure bestimmt nachgewiesen werden. Kocht man es anhaltend mit Kalkhydrat, so kann man leicht deutliche Krystalle von diglycolsaurem Kalk erzeugen. Dafs dieselben wirklich daraus bestehen, beweist folgende Analyse :

0,3171 Grm. eines solchen Kalksalzes verloren bei 180° C. 0,1206 Wasser und hinterliefsen geglüht 0,0688 Kalk.

Das analysirte Salz enthält also 38,03 pC. Wasser und 20,12 pC. Kalk. Die Rechnung verlangt 38,6 pC. Wasser und 20,00 pC. Kalk.

Wird eine Lösung des Diamids in Wasser im zugeschmolzenen Rohr lange Zeit der Einwirkung des kochenden Wassers ausgesetzt, dann die neutrale Lösung im Wasserbade eingedampft, so bleibt ein weifser, sauer reagirender Rückstand, worin mit Platinchlorid die Gegenwart des Ammoniaks leicht nachgewiesen werden kann. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt weder mit Chlorbaryum oder essigsaurem Baryt einen Niederschlag, noch setzt sie auf Zusatz von essigsaurer Kalkerde Krystalle von diglycolsaurem Kalk ab. Die Zersetzung ist aber schwer zu vollenden. Einige Grammen des Diamids, die in verdünnter wässeriger Lösung etwa 40 Stunden gekocht worden waren, setzten beim Eindunsten zunächst noch eine bedeutende Menge des unveränderten Diamids ab. Zuletzt blieb eine syrupartige Flüssigkeit, aus der sich, als sie mit Ammoniak gesättigt und mit Chlorbaryumlösung zersetzt war, beim Verdunsten ein nicht ganz leicht lösliches Barytsalz abschied. Die Säure in diesem Salze war nicht Diglycolsäure, denn der diglycolsaure Baryt ist fast unlöslich, und durch Umwandlung desselben in Kalksalz resultirt ein sehr leicht lösliches Salz. Aufserdem enthielt die Säure Stickstoff. Beim Erhitzen der freien Säure mit Kalkmilch entwickelte sich Ammoniak, und nun entstanden beim Erkalten der durch Kohlensäure neutral gemachten und filtrirten Flüssigkeit deutliche Krystalle von diglycolsaurem Kalk.

Hiernach ist es kaum noch einem Zweifel unterworfen, dafs die entstandene Säure die schon früher von mir *) bei Einwirkung von Barythydrat auf Diglycolimid erhaltene Diglycolaminsäure ist.

*) Diese Annalen CXXVIII, 129.

Um jeden Zweifel zu heben, wollte ich den Gehalt des Barytsalzes an Basis zu bestimmen versuchen. Allein es gelang mir wegen der geringen Menge mir zu Gebote stehender Substanz nicht, dasselbe von Chlorbaryum vollkommen rein zu erhalten. Deshalb mufste ich mich darauf beschränken, die Eigenschaften des möglichst gereinigten Salzes mit denen des früher beschriebenen reinen diglycolaminsauren Baryts zu vergleichen, welche in der That vollkommen übereinstimmen.

Das Salz ist farblos, in nur kleinen Krystallen von der früher beobachteten Form anschiefsend, löst sich in Wasser zwar reichlich, aber nur langsam, mit neutraler Reaction, in Alkohol und Aether dagegen gar nicht auf. Beim Erhitzen bis 130° C. verändert es sich nicht, bei 140 bis 150° färbt es sich bräunlich und sintert zusammen. Bei stärkerer Hitze schmilzt es, wirft Blasen unter Entwickelung ammoniakalischer und brenzlicher Dämpfe und bläht sich dabei ganz aufserordentlich stark auf.

Hiernach darf es als gewifs angesehen werden, dafs durch anhaltendes Kochen des Diglycolsäurediamids mit Wasser diglycolaminsaures Ammoniak entsteht, welches hierbei aber einen Theil seines Ammoniakgehalts verliert.

Wird eine kleine Menge des Pulvers des Diamids mit etwas Salzsäure gemischt, so löst sich dasselbe zunächst etwas auf, aber sehr bald erstarrt die Mischung fast ganz. Fügt man einige Tropfen Wasser hinzu, so löst sich der Niederschlag auf und durch erneuten Zusatz von Salzsäure entsteht, wenn man nicht zu viel Wasser zugesetzt hatte, ein neuer Niederschlag. Fügt man zu der concentrirten Lösung Platinchlorid, so entsteht kein Niederschlag. Auch durch Zusatz von Alkohol kann ein solcher nicht gebildet werden. Es ist also durch die kalte Salzsäure kein Salmiak gebildet.

Ein erster Versuch, den durch Salzsäure gefällten Körper rein darzustellen, gelang nicht; denn beim freiwilligen Verdunsten einer kalt bereiteten Lösung von Diglycolyldiamid in Salzsäure und etwas Wasser über Aetzkalk und Schwefelsäure hatte sich eine merkliche Menge Ammoniak gebildet. Beim Verdunsten der Lösung unter einer Glocke neben Schwefelsäure und Natronkalk schieden sich zuerst Salmiakkrystalle aus, zuletzt aber bildeten sich auch Krystalle von anderer Form. Der trockene, nach Salzsäure nicht mehr riechende Rückstand gab an absoluten Alkohol eine Säure ab, während die Salmiakkrystalle ungelöst blieben. Als die von Alkohol durch Verdunsten befreite Säure mit Kalkmilch in der Kälte genau gesättigt wurde, schied sich sofort ein schwer lösliches Salz in Menge aus, das sich bei der Umkrystallisation als diglycolsaurer Kalk erwies. Durch Einwirkung selbst von kalter Salzsäure zerlegt sich also das Diglycolyldiamid allmälig in Ammoniak und Diglycolsäure.

Bei einem zweiten Versuch, diese Verbindung darzustellen, benutzte ich die Eigenschaft des Diamids, in wenig Salzsäure zuerst gelöst, dann durch mehr Salzsäure gefällt zu werden. Die durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure zu mit wenig Wasser fein geriebenem Diglycolyldiamid in der Kälte erhaltene filtrirte Lösung liefert durch Zusatz von rauchender Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, der durch Filtration und kräftiges Abpressen von der Mutterlauge möglichst vollkommen getrennt werden mufs.

Diese Substanz bildet kleine mikroscopische Krystalle, welche als schiefe rhombische Prismen erscheinen, leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich sind, durch diese Säure aber, wie schon erwähnt, allmälig zersetzt werden.

Bringt man sie in ein Luftbad, so verliert sie schon bei 100° C. sehr bedeutend an Gewicht, und der vollkommen

trockene Rückstand enthält nur eine Spur Chlor, das offenbar einer Spur gebildeten Chlorammoniums angehört.

Dieser Umstand führte zunächst zu der Meinung, der durch Salzsäure entstandene Niederschlag möchte unverändertes Diglycolyldiamid sein, das nur in Salzsäure schwerer löslich sei als in Wasser. Dagegen spricht jedoch der Umstand, dafs durch allmäligen Salzsäurezusatz das Diamid zunächst leichter gelöst wird als durch Wasser und erst durch überschüssige Salzsäure gefällt wird, welcher nur durch die Annahme erklärlich wird, dafs zunächst in Wasser leicht lösliches salzsaures Diglycolyldiamid entsteht, das in Salzsäure schwer löslich ist.

Noch mehr aber sprechen dafür folgende Beobachtungen:

0,2327 Grm. des durch Salzsäure erhaltenen Niederschlags, der durch blofses Anreiben des Diamids mit Salzsäure und durch Abpressen gereinigt, dann 24 Stunden über Schwefelsäure und Natronkalk im Vacuum getrocknet war, gaben 0,1730 Grm. Chlorsilber. Es waren also noch 18,4 pC. Chlor in dem Körper enthalten.

Läfst man ferner die Verbindung lange Zeit über Schwefelsäure und Natronkalk im Vacuum stehen, so nimmt sie sehr langsam an Gewicht ab, und die Substanz enthält endlich kein oder nur eine Spur Chlor.

0,1850 Grm. der aus der klar filtrirten Lösung des Diamids in möglichst wenig verdünnter Salzsäure durch concentrirte Säure abgeschiedenen Substanz, welche schon 24 Stunden im Vacuum gestanden hatte, verloren innerhalb 14 Tagen 0,0586 Grm., also 31,7 pC. an Gewicht. Erst nach so langer Zeit wurde das Gewicht constant. Die Lösung wurde durch Silbersalpeter nur opalisirend.

Aus diesem letzteren Versuch ergiebt sich die Unmöglichkeit, dafs der Körper reines Diamid sei, welches ohne Wasser krystallisirt, also beim Trocknen nicht wesentlich an

Gewicht verlieren kann. Im Zusammenhange aber mit dem ersteren führt er zu dem Schlufs, dafs es hauptsächlich Salzsäure ist, deren Entweichen den Gewichtsverlust bedingt, dafs also ein salzsaures Diglycolyldiamid zwar existirt, dafs es aber selbst im Vacuum vollständig zersetzt wird. Der hierbei bleibende Rückstand ist unverändertes Diamid.

Der Umstand, dafs die Verbindung des Diamids mit Salzsäure so aufserordentlich leicht zersetzbar ist, hat mich veranlafst, mich damit zu begnügen, die Existenz einer solchen Verbindung darzuthun.

Aus den Eigenschaften des Diglycolsäurediamids ergiebt sich, dafs es durchaus verschieden ist von dem Asparagin. Ja dieses letztere in krystallisirtem Zustande hat nicht einmal dieselbe Zusammensetzung, da es ein Molecul Wasser bindet, während das Diglycolyldiamid ohne Wasser krystallisirt. Nur das bei 100° C. getrocknete Asparagin ist mit demselben gleich zusammengesetzt.

Halle, den 1. Mai 1867.

Allotropische Zustände des Arsens;

von *Anton Bettendorff.*

Bei der Darstellung reinen Arsens durch oftmalige Sublimation im trockenen gereinigten Wasserstoffstrom zeigte sich immer neben dem Sublimate von metallisch glänzendem hexagonalem Arsen eine schwarze glasglänzende amorphe Masse und aufserdem ein feines graues Pulver. Anfangs schrieb ich diese beiden Körper Verunreinigungen zu, hielt den einen für Schwefelarsen und das Pulver für Arsensuboxyd; aber

selbst mit ganz reinem Arsen erhält man unter Umständen die beiden Substanzen. Ich überzeugte mich bald, dafs sie reines Arsen sind, allotropische Zustände desselben.

In der vorhandenen Literatur habe ich über allotropische Zustände dieses Elements eine Notiz von Hittorf*) gefunden, welcher die amorphe Modification beim raschen Erkalten von Arsendampf im Wasserstoffstrom erhielt und die Dichte derselben zu 4,69 bis 4,72 bestimmte. Beim Erhitzen geht sie vor der Verflüchtigung in krystallinisches Arsen über, und Hittorf vermuthet, dafs es unter Wärmeentwickelung geschieht. Wir werden gleich sehen, dafs die Bedingung zur Darstellung dieser Modification nicht rasches Abkühlen, sondern Abkühlen auf eine noch ziemlich hohe Temperatur ist. Ferner spricht Berzelius**) über Arsenmodificationen und sagt darüber: „Vom Arsen kennen wir zwei allotropische Zustände. Der eine As α entsteht, wenn As in Gasform mit einem anderen erhitzten Gase sich auf die Theile des Sublimationsapparates absetzt, welche nicht so stark erhitzt wurden. Es ist dunkelgrau krystallisirt und oxydirt sich an der Luft, besonders bei etwa + 40°, wobei es zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. Das andere As β entsteht, wenn man As stark erhitzt, oder in einem Gefäfs sublimirt, wo der zur Ablagerung des Sublimats bestimmte Theil dem Punkte nahe gehalten wird, bei welchem das As Gasform annimmt. Es setzt sich dann aus einer Atmosphäre von nur Arsengas ab. Es ist fast weifs, stark metallglänzend, hat ein gröfseres spec. Gewicht als das vorher gefundene und ist auch in dem feinsten Pulver unveränderlich, an der Luft selbst bei + 70 bis 80° und zuweilen gar bedeutend über 100°."

---

*) Pogg. Ann. CXXVI, 218.

**) Daselbst LXI, 6.

Wird reines Arsen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im raschen Wasserstoffstrom sublimirt, so setzt sich in der Nähe der erhitzten Stelle metallisches hexagonales und etwas weiter amorphes schwarzes Arsen ab, während der ganze vordere Theil des Rohres mit einem hellgelben Rauch gefüllt ist, der sich rasch absetzend dunkler gelb und schliefslich grau wird. Man kann mit Leichtigkeit grofse Mengen dieses Pulvers erhalten. Um über die Reinheit desselben vollkommene Gewifsheit zu haben, wurde dasselbe in einem langhalsigen Kölbchen von schwer schmelzbarem Glase mit Salpetersäure oxydirt, eine gewogene Menge Bleioxyds zugesetzt, eingedampft und geglüht.

1,5882 Grm. gaben 2,4342 Arsensäure,
berechnet 2,4350 „

Das Pulver ist vollständig amorph und zeigt sich unter dem Mikroscope als aus kleinen perlschnurartig an einander gereihten Kügelchen bestehend, ganz wie frisch bereitete Schwefelblumen. Das spec. Gew. wurde im Pyknometer mit Hülfe der Luftpumpe bestimmt und bei 14° zu 4,710 gefunden. Von verdünnter Salpetersäure wird es leicht oxydirt. Beim Erhitzen auf 358 bis 360° geht es schnell unter so starker Wärmeentwickelung, dafs ein Theil Arsen sublimirt, in krystallinisches vom spec. Gewicht 5,72 über. Auffallend ist die anfänglich gelbe Farbe des Pulvers und der zusehends erfolgende Uebergang in Grau. Sehr wahrscheinlich ist dasselbe eine besondere Modification, die sehr rasch umgeändert wird, ähnlich den Schwefelblumen, welche aus weichem Schwefel bestehen und schnell krystallinisch werden. Ich habe mir sehr viele Mühe gegeben, diese gelbe Modification in einem haltbaren Zustande zu erhalten, um deren Dichte bestimmen zu können, allein es ist nicht gelungen.

Das amorphe glasglänzende schwarze Arsen wird erhalten, wenn Arsendampf auf 210 bis 220° erkaltet wird.

Es bildet sich schon in beträchtlicher Menge bei der Sublimation des Arsens im Wasserstoffstrom, wo es sich dicht neben den krystallisirten Theil absetzt. Diese Stelle des Rohrs hat immer eine Temperatur von wenigstens 210°. Man mufs daher, um gröfsere Erhitzung zu vermeiden, durch einen Schirm die Wärmestrahlen der Flamme abhalten. Besser gelingt die Darstellung in einer luftleeren Röhre; das Arsen sublimirt alsdann bei viel niedrigerer Temperatur, und die Stelle, an welche sich das amorphe Arsenik absetzt, wird weniger leicht über 220° erhitzt. Ich habe es auf diese Weise in 5 bis 6^{mm} dicken Krusten erhalten. Noch einfacher gelingt die Darstellung in einer Verbrennungsröhre, welche an einem Ende U förmig gebogen ist; dieser Theil wird im Oelbad auf 220° gehalten, während man das Arsen, welches dicht an der oberen Biegung der Röhre liegt, im Wasserstoffstrom verflüchtigt. Das U-Rohr ist nach dem Versuche mit einem prächtigen Spiegel von amorphem Arsen bedeckt, welches sich durch schwaches Stofsen in dünnen spröden Schuppen ablöst. Ich habe auch diese Modification in Arsensäure übergeführt.

1,1545 Grm. gaben 1,7683 Arsensäure,
berechnet 1,7700 „

Das spec. Gewicht fand ich in zwei Versuchen 4,710 und 4,716. Beim Erhitzen auf 360° geht es unter Wärmeentwickelung in krystallisirtes Arsen von der Dichte 5,72 über. Erfolgt das Erhitzen plötzlich, so findet der Uebergang in die dichtere Form unter Zischen und Verflüchtigung von Arsen statt. Gegen chemische Angriffsmittel ist es viel beständiger als krystallisirtes Arsen; während letzteres an feuchter Luft schon in wenigen Stunden seinen Glanz verliert und von verdünnter Salpetersäure sehr leicht oxydirt wird, hält sich das amorphe schwarze Arsen Wochen lang unverändert an feuchter Luft und wird von verdünnter Salpeter-

säure viel schwieriger angegriffen. Die Arsenspiegel, welche man bei der Probe von Marsh erhält, sind amorph und sehr wahrscheinlich identisch mit unserer Modification.

Die Dichte des krystallisirten Arsens ist von verschiedenen Chemikern mit wenig übereinstimmenden Zahlen angegeben worden. Graham-Otto's Lehrbuch theilt folgende mit: Guibourt 5,96, Karsten 5,53, Ludwig 5,39. Berzelius giebt 5,70 an. Gmelin's Handbuch enthält die folgenden Angaben: Karsten 5,6281, Herapath 5,672, Lavoisier 5,76 (Bergman 8,31?). Ich habe mit sorgfältig gereinigtem Material einige Dichtebestimmungen angestellt. Nr. I war viermal im Wasserstoffstrom gereinigt. Nr. II durch Reduction von arseniger Säure mit Kohle erhaltenes Arsen. Dasselbe wurde mehrmals im Wasserstoffstrom sublimirt und drei Stunden lang in zugeschmolzener Röhre auf 240° erhitzt. Nr. III vom gleichen Material zwei Stunden lang bei anfangender Sublimationstemperatur im Wasserstoffstrom erhitzt.

	I.	II.	III.
Spec. Gew.	5,728	5,726	5,727 bei 14° C.

Bonn, im Mai 1867.

Ueber eine neue Reihe von Homologen der Cyanwasserstoffsäure;

von *A. W. Hofmann.*

I.

Wenn wir uns die typische Umbildung, welche die Blausäure unter dem Einflusse des Wassers erleidet, in ihren Homologen vollzogen denken, so läfst sich annehmen, dafs

dieselbe in zwei wesentlich von einander verschiedenen Formen verlaufen könne.

In dieser typischen Reaction sehen wir das Blausäuremolecul die Elemente des Wassers sich aneignen, um schliefslich in Ameisensäure und Ammoniak überzugehen, und es wirft sich daher die Frage auf, ob die kohlenstoffhaltige Atomgruppe, welche wir in den Homologen der Blausäure als Wasserstoff vertretend auffassen, in der Spaltung dieser Homologen in Verbindung mit der Ameisensäure oder mit dem Ammoniak aus dem Molecul austreten werde? Um ein Beispiel anzuführen : Bei der Umbildung des einfachsten Homologen der Blausäure, des Cyanmethyls, unter dem Einflusse des Wassers, wird die Methylgruppe in der Form von Methylameisensäure, d. h. Essigsäure, oder aber in der Form von Methylammoniak oder Methylamin ausgeschieden werden? Die Beziehung beider Reactionen zur Umbildung der Blausäure selbst und ihre Abweichungen von einander spiegeln sich in folgenden Gleichungen :

	CHN	+	$2H_2O$	=	CH_2O_2	+	H_3N
	Blausäure				Ameisensäure		
1.	C_2H_3N	+	$2H_2O$	=	$C_2H_4O_2$	+	H_3N
	Cyanmethyl				Methylameisensäure		
2.	C_2H_3N	+	$2H_2O$	=	CH_2O_2	+	CH_5N
	Cyanmethyl				Ameisensäure		Methylamin.

Die erste dieser beiden Umbildungsweisen ist den Chemikern aus zahlreichen Beispielen bekannt. Man beobachtet sie in der Gruppe der Cyanwasserstoffsäureäther oder Nitrile, deren erstes Glied, das Cyanäthyl, von Pelouze entdeckt, deren Verwandlungen aber erst später durch die Arbeiten von Kolbe und Frankland einerseits, und durch die Untersuchungen von Dumas, Malaguti und Le Blanc andererseits ermittelt worden ist.

Einige Versuche, mit welchen ich in den letzten Wochen beschäftigt gewesen bin, haben mir gezeigt, dafs auch die zweite Umbildungsweise nicht weniger häufig vorkommt, obwohl sie bis jetzt von den Chemikern kaum beobachtet worden ist. Ich finde nämlich, dafs einem jeden der bisher bekannten Cyanwasserstoffsäureäther oder Nitrile ein zweiter Körper von ganz gleicher Zusammensetzung aber durchaus verschiedenen Eigenschaften entspricht, und dafs sich diese neuen Körper unter dem Einflusse des Wassers scharf nach der in der letzten Gleichung verzeichneten Reaction umsetzen.

Ein glücklicher Versuch hat mich zu der Entdeckung dieser neuen Körpergruppe geführt. In einer Vorlesung wollte ich meinen Zuhörern die merkwürdige und im Sinne moderner Anschauungen so lehrreiche Bildung der Blausäure aus Ammoniak und Chloroform zeigen, welche Herr Cloëz kennen gelehrt hat. Diese Umwandlung geht aber, wenn die beiden Körper allein auf einander wirken, nur bei hoher Temperatur und unter Druck mit Sicherheit von statten. In der Absicht, sie abzukürzen und für einen Vorlesungsversuch umzugestalten, hatte ich die Mischung mit etwas Kali versetzt, um die gebildete Blausäure zu fixiren, und war erfreut, schon nach einmaligem Aufkochen, auf Zusatz der beiden Eisensalze, aus der Lösung eine reichliche Fällung von Berlinerblau zu erhalten. Die Leichtigkeit, mit welcher sich auf diese Weise der Uebergang des Ammoniaks in Blausäure vollendet, liefs mich später diesen Versuch mit verschiedenen Ammoniakabkömmlingen und zumal mit mehreren primären Monaminen wiederholen, und ich war erstaunt, in einem jeden Falle eine sehr lebhafte Reaction eintreten zu sehen, in welcher sich Dämpfe von höchst eigenthümlichem, fast überwältigendem, stets mehr oder weniger an Blausäure erinnerndem Geruch entwickelten. Nach einigen Versuchen gelang

es mir, diese Körper zu isoliren. Die so gebildeten Verbindungen sind die Isomeren der bisherigen Nitrile.

Bei der Masse von Körpern, welche diese Versuche in Aussicht stellten, schien es vor allem wichtig, die neue Reaction in einer speciellen Reihe durch genaue Versuche zu präcisiren. Wegen der Leichtigkeit, das nöthige Material zu beschaffen, so wie aus alter Vorliebe, habe ich die Versuche zunächst in der Phenylreihe ausgeführt. Darstellung und Haupteigenschaften des Phenylkörpers mögen hier noch kurz Platz finden.

Cyanphenyl.

Eine Mischung von Anilin, Chloroform und alkoholischer Lösung von Kalihydrat liefert bei der Destillation eine Flüssigkeit von penetrantem, aromatischem, blausäureartigem Geruch. Die Dämpfe dieser Flüssigkeit erzeugen auf der Zunge einen höchst eigenthümlichen bitteren Geschmack und üben, wie die Blausäure, besonders im Schlunde eine erstickende Wirkung aus. Wird diese Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so gehen zunächst Alkohol und Wasser über, und es wird schliefslich ein Oel gewonnen, welches neben dem neuen Producte immer noch eine grofse Menge von Anilin enthält. Durch Behandlung mit Oxalsäure wird letzteres in Oxalat verwandelt, nach dessen Abscheidung der riechende Körper als braunes Oel zurückbleibt. Durch Kalihydrat entwässert und durch Destillation gereinigt stellt sich derselbe als eine bewegliche, im durchfallenden Licht grünlich gefärbte, im auffallenden Licht tiefblaue Flüssigkeit dar. Die Farbe ist selbst bei der Destillation im Wasserstoffstrom permanent. Die Analyse des blauen Oeles führt genau zu der Formel :

$$C_7H_5N.$$

Der Körper hat also die Zusammensetzung des von Fehling entdeckten Benzonitrils, mit dem es aber kaum eine einzige Eigenschaft gemein hat. Ich will das Oel, um es von Benzonitril zu unterscheiden, mit dem Namen *Cyanphenyl* bezeichnen, ohne damit im Augenblick irgend welche Ansicht über seine Constitution aussprechen zu wollen. Die Bildung des Cyanphenyls aus Anilin und Chloroform ist eine sehr einfache und ist in der Gleichung :

C_6H_7N	+	$CHCl_3$	=	C_7H_5N	+	$3\,HCl$
Anilin		Chloroform		Cyanphenyl		

gegeben.

Das Cyanphenyl läfst sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Bei der Destillation erhält sich die Temperatur einige Zeit lang constant bei 167°, welche Temperatur als der Siedepunkt des Cyanphenyls gelten darf; dann steigt das Quecksilber im Thermometer rasch bis auf 230°; es destillirt eine braune, nicht mehr riechende Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu einer prachtvollen, durch Alkohol leicht zu reinigenden, allein noch nicht weiter untersuchten Krystallmasse erstarrt. Das Cyanphenyl zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher es sich mit anderen Cyaniden vereinigt; besonders schön krystallisirt die Verbindung, welche es mit dem Cyansilber bildet. Höchst characteristisch ist sein Verhalten gegen Säuren. Während es von den Alkalien kaum angegriffen wird, verändert es sich schon bei der Berührung selbst mit verdünnten Säuren; bei der Einwirkung concentrirter Säure geräth die Mischung in's Sieden und die Flüssigkeit enthält nach dem Erkalten nur noch Ameisensäure und Anilin :

C_7H_5N	+	$2\,H_2O$	=	CH_2O_2	+	C_6H_7N
Cyanphenyl				Ameisensäure		Anilin.

Das isomere Benzonitril wird, wie bekannt, von Säuren nur langsam angegriffen, durch Alkalien aber rasch in Benzoësäure und Ammoniak verwandelt :

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_7H_5N} + 2H_2O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_7H_6O_2} + H_3N$$

Der Uebergang des Benzonitrils in Benzoësäure, sowie überhaupt die Umbildung der Nitrile in die zugehörigen Ammoniaksalze, findet nicht in *einem* Sprunge statt. Durch Fixirung von 1 Wassermolecul verwandelt sich das Benzonitril in Benzamid :

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_7H_5N} + H_2O = \underset{\text{Benzamid.}}{C_7H_7NO}$$

Entsprechende Mittelglieder fehlen auch in der isomeren Reihe nicht. In dem vorliegenden Falle entspricht dem Benzamid das wohlbekannte Phenylformamid oder Formanilid :

$$\underset{\text{Cyanphenyl}}{C_7H_5N} + H_2O = \underset{\text{Phenylformamid.}}{C_7H_7NO}$$

Allein neben dem Phenylformamid figurirt in dieser Reihe ein zweites Zwischenproduct, welches unter den Abkömmlingen des Benzonitrils bis jetzt nicht mit Sicherheit vertreten ist *). Es ist diefs die schon vor längerer Zeit von mir unter dem Namen *Methenyldiphenyldiamin* beschriebene, wohl characterisirte organische Base, welche sich als eine Verbindung von Cyanphenyl mit Anilin auffassen läfst. Die Veränderungen, die das Cyanphenyl unter der Einwirkung des Wassers erleidet, vollenden sich demnach in folgender symmetrischen Reihenfolge :

---

*) In seiner letzten Arbeit hat sich Gerhardt mit der Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Amide beschäftigt. Unter den Resultaten dieser Arbeit, welche Herr Cahours nach Gerhardt's Tod veröffentlicht hat, finde ich, dafs derselbe durch Behandlung von Benzanilid mit Phosphorchlorid ein Chlorid $C_{13}H_{10}NCl$ erhalten hat, welches sich mit Ammoniak behandelt in eine krystallinische Materie verwandelt. Es läfst sich kaum bezweifeln, dafs die so gebildete Substanz der dem Methenyldiphenyldiamin entsprechende Abkömmling des Benzonitrils ist :

$$C_{13}H_{10}NCl + H_3N = C_{13}H_{12}N_2 + HCl.$$

$C_{14}H_{10}N_2$	+	$2\,H_2O$	=	CH_2O_2	+	$C_{13}H_{12}N_2$
2 Mol. Cyanphenyl				Ameisensäure		Methenyl-diphenyldiamin.
$C_{13}H_{12}N_2$	+	H_2O	=	C_7H_7NO	+	C_6H_7N
Methenyldiphenyl-diamin				Phenylform-amid		Anilin
C_7H_7NO	+	H_2O	=	CH_2O_2	+	C_6H_7N
Phenylformamid				Ameisensäure		Anilin.

Ein Blick auf diese Reihe von Formeln zeigt, dafs sich die Auflösung des Cyanphenyls in völlig analoger Weise abwickelt, wie die des Cyansäurephenyläthers, welche ich schon vor längerer Zeit untersucht habe :

$C_{14}H_{10}N_2O_2$	+	$2\,H_2O$	=	CH_2O_3	+	$C_{13}H_{12}N_2O$
2 Mol. Cyansäure-phenyläther				Kohlen-säurehydrat		Diphenyl-harnstoff
$C_{13}H_{12}N_2O$	+	H_2O	=	$C_7H_7NO_2$	+	C_6H_7N
Diphenylharnstoff				Wasserfreies Anilincarbonat		Anilin
$C_7H_7NO_2$	+	H_2O	=	CH_2O_3	+	C_6H_7N
Wasserfreies Anilincarbonat				Kohlensäure-hydrat		Anilin.

Schliefslich will ich noch bemerken, dafs ich Chloroform auf Aethylamin, Amylamin und Toluidin habe einwirken lassen und bei diesen Versuchen, wie zu erwarten stand, ganz analoge Erscheinungen beobachtet habe. Ich behalte mir vor, weitere Mittheilungen über die von mir gewonnenen Erfahrungen zu machen. Ueberhaupt stellt die Anwendung der neuen Reaction auf andere Aminklassen, namentlich auf die Diamine und Triamine, sowie selbst auf einige der natürlichen Alkaloïde, eine reiche Ernte neuer Verbindungen in Aussicht. Die Erforschung einiger Glieder dieser Kette, deren Zusammensetzung und Eigenschaften die Theorie im Voraus bezeichnet, beabsichtige ich zum Gegenstande einer zweiten Abhandlung zu machen.

Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole;

von *A. Wurtz* *).

Es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit das Benzol, das Toluol, das Naphtalin auf die rauchende Schwefelsäure einwirken. Die so gebildeten Verbindungen werden allgemein bezeichnet als phenylschweflige Säure, toluylschweflige Säure, naphtylschweflige Säure. Sie resultiren aus der Vereinigung von 1 Mol. Schwefelsäure mit 1 Mol. Kohlenwasserstoff; aber man kennt auch unter der Bezeichnung Disulfonaphtalinsäure eine Säure, welche aus der Vereinigung von 2 Mol. Schwefelsäure mit 1 Mol. Naphtalin unter Elimination von 2 Mol. Wasser entsteht.

Die phenylschweflige Säure und die ihr entsprechenden anderen Säuren sind offenbar der äthylschwefligen Säure analog, welche durch Oxydation des Mercaptans entsteht. Wie die letztere Säure sind auch die ersteren in bemerkenswerther Weise beständig und widerstehen sie vollkommen der lange Zeit fortgesetzten Einwirkung eines Ueberschusses von siedendem Aetzkali. Diese Widerstandsfähigkeit markirt eine ganz bestimmte Verschiedenheit zwischen diesen Säuren und der Aethylschwefelsäure und den ihr entsprechenden Säuren, welche sich von den ersteren nur durch den Mehrgehalt von 1 At. Sauerstoff unterscheiden, und welche sich so leicht zu schwefelsauren Salzen und Alkoholen spalten. Aber wenn man die phenylschweflige Säure und die ihr analogen Säuren mit Aetzkali schmilzt, so erleiden sie eine ähnliche Spaltung : sie geben schwefligsaures Salz und die entsprechenden aromatischen Alkohole. Die Reaction beginnt unterhalb 250°. Man schmilzt die Kalisalze mit einem Ueber-

*) Compt. rend. LXIV, 749.

schufs von Aetzkali. Die Operation läfst sich in einem Oelbade, bei einer zwischen 250 und 300° liegenden Temperatur vornehmen. Man kann auch das Gemische, in kleinen Portionen, in einer Silberschale schmelzen, wobei man darauf zu achten hat, stets umzurühren und die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen. Nach dem Erkalten löst man in Wasser und zersetzt die Lösung mittelst Chlorwasserstoffsäure. Man bemerkt dann die Bildung einer erheblichen Menge schwefliger Säure. Die saure Flüssigkeit, auf welcher eine ölige Substanz schwimmt, falls es sich um Phenol oder Cresol handelt, wird nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläfst nach dem Entfärben mittelst Thierkohle und Filtriren bei dem Verdampfen des Aethers im Wasserbade den aromatischen Alkohol, den man nun leicht reinigen kann.

Ich habe so das Phenol in reichlicher Menge erhalten in Form einer ganz farblosen krystallinischen, leicht schmelzbaren, bei 186° siedenden Masse.

Das Cresol wurde erhalten in Form eines Oeles, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte und im höchsten Grade den unangenehmen und haftenden Geruch und den brennenden Geschmack des Kreosots besafs. Dieser Körper wurde zuerst durch Destillation im luftverdünnten Raum von einer kleinen Menge einer festen krystallinischen Substanz befreit. Das Cresol ging unter dem Druck von 20^{mm} Quecksilberhöhe bei ungefähr 130° über. Als es dann in einem Strom von Kohlensäure destillirt wurde, ging es seiner ganzen Menge nach zwischen 194 und 204° über. Die zwischen 200 und 204° übergegangene Portion wurde der Analyse unterworfen *).

*) Diese Portion gab bei der Analyse :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	77,7	77,77
Wasserstoff	7,4	7,40.

Ich habe festgestellt, dafs das sulfonaphtalinsaure Kali durch einen Ueberschufs von Kali ebenso, bei hoher Temperatur, unter Bildung von schwefliger Säure und einem festen Körper zersetzt wird, welcher letztere wahrscheinlich der Naphtylalkohol oder das Naphtylol ist. Doch sind die Analysen dieses Körpers noch nicht stimmend, und ich kann deswegen Nichts Bestimmtes behaupten.

Ich beabsichtige, meine Versuche auf das Xylol und das Cumol auszudehnen.

Berechtigen die hier dargelegten Thatsachen zu der Schlufsfolgerung, dafs wirklich die Sulfobenzolsäure die Constitution einer phenylschwefligen Säure besitze? Bezüglich dieser interessanten Frage will ich hier zum Schlusse noch einige Worte sagen. Zunächst bemerke ich, dafs sie sich wirklich durch Reduction der Schwefelsäure durch das Benzol bildet:

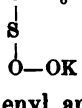
$$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + C_6H_6 = SO_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Kali in hoher Temperatur giebt sie durch wechselseitige Zersetzung schwefligsaures Kali:

$$SO_2\left\{\begin{matrix}\overline{C_6H_5|}\\OK\end{matrix}\right. \overline{+ K|}HO = SO_2\left\{\begin{matrix}K\\OK\end{matrix}\right. + C_6H_5.OH.$$

Sulfobenzols. (phenylschwefligs.) Kali — Schwefligs. Kali — Phenol

Aber wie soll man sich ihre so grofse Stabilität erklären? Diese scheint auf Nichts Anderem als auf der Stellung der Phenylgruppe in der Kette, in Beziehung auf das Schwefelatom, welchem sie sehr nahe steht, zu beruhen. Die vorhergehende Formel, weiter entwickelt, zeigt diese Beziehung:



Sulfobenzols. Kali.

Stände das Phenyl an dem anderen Ende der Kette, an der Stelle des Kaliums, und das Kalium an der Stelle des

Phenyls, so würde das Phenyl wahrscheinlich leichter durch wechselseitige Zersetzung herausgenommen werden können. Es würde dann dieselbe Stellung einnehmen, wie die eine der zwei Aethylgruppen in dem schwefligsauren Aethyl:

$$\begin{matrix} O—C_2H_5 \\ | \\ S \\ | \\ O—OC_2H_5 \end{matrix}$$

Ich betrachte es als wahrscheinlich, dafs in der letzteren Verbindung diejenige Aethylgruppe, welche von dem Schwefel durch 2 Atome Sauerstoff getrennt ist, leicht durch wechselseitige Ersetzung gegen ein Alkalimetall, unter Bildung eines äthylschwefligsauren Salzes, ausgetauscht werden könnte.

Zur Geschichte der Phenole;

von *L. Dusart* *).

Bekanntlich bildet das Naphtalin mit der Schwefelsäure zwei gepaarte Säuren: die Sulfo- und die Disulfonaphtalinsäure. Der letztere Körper, $C_{20}H_6(SO_2)_2, 2(SO_3, HO)$, welcher 2 Aeq. schweflige Säure an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff substituirt zeigt, war von Berzelius nur in kleiner Menge und als zufälliges Product bei der Darstellung der Sulfonaphtalinsäure erhalten worden.

Das theoretische Interesse, welches sich an diese Verbindung knüpft, veranlafste mich, nach einer Darstellungsweise zu suchen, nach welcher man sie in einer zur Feststellung ihrer Eigenschaften hinlänglichen Menge erhalten könne. Es mufs nämlich die Disulfonaphtalinsäure, wenn sie eine der der Sulfonaphtalinsäure ähnliche Constitution besitzt, sich

*) Compt. rend. LXIV, 859.

bei der Einwirkung von Alkalien ebenso verhalten; das Product dieser Einwirkung wäre das zweiatomige Phenol des Naphtalins.

Dieser Kohlenwasserstoff kann leicht seiner ganzen Menge nach zu Disulfonaphtalinsäure umgewandelt werden; man braucht dazu nur die Menge der Schwefelsäure zu vergröfsern. Man nimmt 10 Th. Naphtalin und 25 Th. einfach-gewässerte Schwefelsäure. In der Wärme geht die Auflösung rasch vor sich, und der Kohlenwasserstoff wird vollständig zu Sulfonaphtalinsäure umgewandelt; fährt man fort zu erhitzen, unter Steigerung der Temperatur, so geht die letztere Säure bald in Disulfonaphtalinsäure über. Ist das Naphtalin rein, so bildet sich nur sehr wenig schweflige Säure.

Der Fortgang der Einwirkung läfst sich leicht verfolgen, indem man von Zeit zu Zeit eine Probe des Productes nimmt und sie mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron neutralisirt; so lange die Sulfonaphtalinsäure noch nicht umgewandelt ist, giebt die saure Lösung mit dem kohlensauren Natron einen krystallinischen Niederschlag; ist jene Säure verschwunden, so bleibt die neutralisirte Flüssigkeit klar. Dann löst man das Ganze in Wasser und neutralisirt mit einem kohlensauren Alkali. Der gröfsere Theil des schwefelsauren Salzes wird durch Krystallisation ausgeschieden, und die Mutterlaugen werden dann mittelst Alkohol von dem noch in ihnen enthaltenen schwefelsauren Salze befreit. Die Lösung giebt nach dem Eindampfen Krystalle von disulfonaphtalinsaurem Salz, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt. Das so erhaltene Product giebt nach dem Trocknen bei 110° bei der Analyse die theoretische Menge schwefelsaures Salz.

Die disulfonaphtalinsauren Salze werden durch schmelzendes Aetzkali so wie die sulfonaphtalinsauren Salze angegriffen, unter Bildung von schwefligsaurem und schwefel-

saurem Salz und eines neuen Körpers, der mit dem Kali verbunden bleibt; er scheidet sich auf Zusatz von Säuren ab, begleitet von einer veränderlichen Menge einer theerigen Substanz, von welcher man ihn durch einmaliges Kochen mit Wasser befreit. Die Lösungen werden dann eingedampft und krystallisiren gelassen. Es bilden sich nach einiger Zeit kleine rhomboëdrische, nach Kreosot riechende Krystalle, welche oft durch etwas theerige Substanz verunreinigt sind, die sich während des Eindampfens gebildet zu haben scheint und sich an der Wandung des Gefäfses absetzt.

Eine Analyse dieses Productes ergab mir die folgenden Zahlen, welche den nach der Formel des zweiatomigen Phenols $C_{20}H_8O_4$ sich berechnenden hinreichend nahe kommen, um diese Formel für jenes Product annehmen zu lassen:

	gefunden	berechnet
C	74,3	75
H	5,2	5.

Es ist löslicher in Wasser als das Naphtol und löst sich leicht in Aetzkali, wobei es sich, wenn die Luft zutritt, fast augenblicklich schwarz färbt. Nach einiger Zeit scheiden dann Säuren nur eine schwarze Säure aus, welche in concentrirter Lösung fast eine consistente Gallerte bildet. Ich beabsichtige übrigens, auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser beiden Substanzen zurückzukommen.

Wenn man zur Erklärung der Bildung des Naphtols die Gleichung

$$C_{20}H_7(SO_3),\ SO_3MO + 2\,KO,HO = C_{20}H_7O,KO + H + SO_3KO + SO_3MO$$

annimmt, so wird sich die Bildung dieses neuen Körpers in derselben Weise erklären lassen.

Welche Stelle hat man nun diesen neuen Producten anzuweisen, deren Zahl rasch zunehmen wird? Wurtz betrachtet die von den Kohlenwasserstoffen aus der aromatischen Reihe abgeleiteten Körper als die Alkohole derselben. Es scheint mir den Thatsachen entsprechender zu sein, die der-

artigen Körper, wie diefs Berthelot in seinem *Traité de chimie fondé sur la synthèse* gethan hat, zu einer den Alkoholen parallelen Reihe unter der allgemeineren Bezeichnung *Phenole* zusammenzustellen. In der That zeigen die Phenole nach dem Ganzen ihrer Eigenschaften einen von dem der Alkohole durchaus verschiedenen Character, und wir finden schon in den Thatsachen genügende Gründe, ihnen eine besondere Stelle anzuweisen. So haben wir als von dem Toluen sich ableitend den Benzoëalkohol und das Cresylhydrat, als von dem Xylen sich ableitend den Xylenalkohol von Grimaux und Lauth und das Xylol, welches man nach seinen Eigenschaften mit dem Cresylhydrat verwechseln kann und welches wahrscheinlich mit dem von Hlasiwetz als Umwandlungsproduct des Phloridzins entdeckten Körper identisch ist. Endlich habe ich noch constatirt, dafs die Kohlenwasserstoffe der anderen Reihen sich auch zu dieser Reaction hergeben, und es ist vorauszusehen, dafs in dem Mafse, als die Schwefelsäure-Derivate der bekannten anderen Alkoholreihen besser untersucht sein werden, man auch mit ihnen die mit den Körpern der aromatischen Reihe bewirkten Umwandlungen wird realisiren können. Es ist somit ein sehr weites Feld, das sich hier der Forschung der Chemiker eröffnet.

Ueber den Isomorphismus des überchlorsauren Thalliums mit dem überchlorsauren Kalium und Ammonium;

von *H. E. Roscoe* *).

Das überchlorsaure Thallium läfst sich leicht darstellen, durch Auflösen von metallischem Thallium in wässeriger

*) Im Auszug aus d. Journal of the Chemical Society, new series, IV, 504.

Ueberchlorsäure oder durch gegenseitige Zersetzung von schwefelsaurem Thallium und überchlorsaurem Baryum. Es scheidet sich aus der Lösung in wasserfreien Krystallen aus, welche durchsichtig, glänzend, nicht zerfliefslich sind, bei 15,5° das specifische Gewicht 4,844 besitzen, bei 15° das 10fache, bei 100° etwa das $^3/_4$fache ihres Gewichtes an Wasser zur Lösung brauchen, auch etwas löslich in Alkohol sind. Das Salz verliert bei 200° Nichts an Gewicht und bleibt selbst wenige Grade unterhalb des Siedepunktes des Quecksilbers unzersetzt; bei noch stärkerem Erhitzen bildet sich eine schwarze Masse und der Rückstand verflüchtigt sich zuletzt als Chlorthallium. — Die Form der Krystalle gehört dem rhombischen System an; an ihnen zeigen sich ∞P und $\bar{P}\infty$, auch $0P$; bald sind die Krystalle durch das Vorherrschen von ∞P, bald durch das Vorherrschen von $\bar{P}\infty$ prismatisch ausgebildet. Gemessen wurden die Winkel $\infty P : \infty P = 102°50'$ und $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ (über $0P$) $= 102°6'$ (danach ist das Verhältnifs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe $= 0{,}7978 : 1 : 0{,}6449$). Nach Mitscherlich ist bei dem überchlorsauren Kalium $\infty P : \infty P = 103°58'$ und $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 101°19'$, und bei dem überchlorsauren Ammonium $\infty P : \infty P = 103°11'$ und $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 102°4'$. — Von T. E. Thorpe ausgeführte analytische Bestimmungen ergaben 67,38 u. 67,18 pC. Thallium und eine 32,96 pC. ClO_4 entsprechende Menge Ueberchlorsäure (berechnet 67,21 und 32,79 pC.).

Ausgegeben den 12. October 1867.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIV. Bandes zweites Heft.

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern.

Zweiter Theil.

Ueber die Umwandlung der Aminbasen in die zugehörigen einatomigen Alkohole;

von *Eduard Linnemann.*

In der Einleitung zu einer unlängst im hiesigen Laboratorium begonnenen Untersuchung: „Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern“ *) habe ich die bis jetzt bekannten Reactionen besprochen, welche einen solchen Aufbau der Alkohole aus ihren Anfangsgliedern ermöglichen könnten. Die erste der dort besprochenen Methoden, die Umwandlung eines Alkohols in sein Cyanür, Ueberführung dieses Cyanüres in die nächst kohlenstoffreichere Säure, Umwandlung dieser Säure in ihr Aldehyd, und nachherige Umwandlung des Aldehyds in den zugehörigen Alkohol, scheiterte nach den Versuchen des Herrn A. Siersch bereits für das dritte Glied der Reihe, an der Unmöglichkeit,

*) Diese Annalen CXLII, 111.

die aus Cyanäthyl erhaltene Propionsäure in Propylaldehyd umzuwandeln. Ich habe an genannter Stelle einer zweiten Methode erwähnt, auf welche auch schon früher von anderer Seite aufmerksam gemacht worden. Sie besteht in der Umwandlung eines Alkohols in sein Cyanür, Umwandlung dieses letzteren in die Aminbase des nächst kohlenstoffreicheren Alkohols, und Ueberführung der Aminbase in den zugehörigen Alkohol selbst. Zur Lösung dieses letzten Problemes, die Umwandlung der Aminbase in den Alkohol, bot sich nur die eine von Hofmann mitgetheilte Reaction, die Umwandlung der Aminbasen durch überschüssige salpetrige Säure in die Nitrite der Alkohole, dar. Allein das bei dieser Einwirkung sich reichlich entwickelnde Stickgas führt das neben anderen Producten in geringer Menge sich bildende, mehr oder weniger flüchtige, in Wasser schwer oder unlösliche Nitrit des Alkohols in solcher Menge mit sich fort, dafs diese in der Theorie richtige Reaction practisch unausführbar wird, und die Umwandlung eines Alkohols nach der hier angedeuteten zweiten Methode in den nächst höheren Alkohol, an diesen Schwierigkeiten gleichfalls gescheitert wäre, wenn ich nach vielen vergeblichen Versuchen nicht eine Reaction aufgefunden hätte, welche die Umwandlung einer Aminbase in den zugehörigen Alkohol in solchen Mengen bewirkt, dafs sie sich als practisch anwendbar erweist.

Diese Reaction ist analog dem Zerfallen des salpetrigsauren Ammoniaks in Stickstoff und Wasser beim Kochen seiner schwach angesäuerten wässerigen Auflösung. Die schwach sauren wässerigen Auflösungen der salpetrigsauren Monaminbasen zerfallen beim Kochen in Stickstoff, Wasser und Alkohol. Dabei entsteht aufserdem eine für die verschiedenen Aminbasen wechselnde Menge einer Stickstoff enthaltenden, sehr hochsiedenden Flüssigkeit, deren Trennung vom Alkohol leicht gelingt.

Der Alkohol wird hier gleichsam mitten in einem mehr oder weniger guten Lösungsmittel für ihn, im Wasser frei, und der Stickstoff vermag nur wenig des Alkohols zu verflüchtigen. Die Ausbeute an reinem Alkohol beträgt mindestens den vierten Theil der angewendeten Base.

Ich war zunächst bemüht, eine möglichst billige und bequeme Darstellungsweise der salpetrigsauren Aminbasen zu ermitteln und dachte zuerst an die Reduction der salpetersauren Basen zu salpetrigsauren. Wenn zwar die Reduction des salpetersauren Ammoniaks in concentrirter Lösung durch Zinkdrehspäne, unter Erwärmung und Abscheidung von Zinkoxyd, auch ziemlich vollständig gelingt *), so wird dasselbe indessen mit Lösungen von salpetersauren Aminbasen doch nur äufserst unvollständig erzielt. Auch die Reduction in saurer Lösung, mittelst Zink, wobei die Menge der Säure genau der Reduction zu salpetrigsaurem Salze entsprach, gab kein günstigeres Resultat, denn die erhaltene Lösung lieferte bei der Zersetzung nur wenig Alkohol. Ich sah mich deshalb gezwungen, das Salz der Aminbase durch Einwirkung von salzsaurer Aminbase auf reines salpetrigsaures Silber darzustellen. Die Umsetzung findet leicht und vollständig, schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Zusammenreiben äquivalenter Mengen beider Salze statt. Die von

*) 10 Grm. trockenes NH_4O, NO_5 in 100 CC. H_2O gelöst wurden beim Schütteln mit Zinkdrehspänen unter Erwärmung und Abscheidung von Zinkoxyd leicht reducirt. Als die Flüssigkeit anfing, schwach nach Ammoniak zu riechen, hatten sich 9 Grm. Zinkoxyd gebildet; die Rechnung verlangt bei vollständiger Reduction zu salpetrigsaurem Ammoniak 10 Grm. Zinkoxyd. Bei einem anderen Versuche wurden 1,28 Grm. NH_4O, NO_5 in gleicher Weise reducirt und die Menge der gebildeten salpetrigen Säure durch Titration mit übermangansaurem Kali ermittelt. Es wurden 0,60 Grm. salpetrige Säure angezeigt. Das entspricht aus 100 Thl. NH_4O, NO_5, 30 Thl. NH_4O, NO_3. Die Rechnung verlangt 47,5 Thl.

dem Chlorsilber abfiltrirte etwas angesäuerte Lösung wurde in einem mit Kühler versehenen Kolben gekocht. Aus der Vorlage geht das entweichende Gas durch zwei hohe, enge, mit Wasser gefüllte Cylinder, und dann von unten durch eine 5 Fufs lange Röhre, die mit Bimssteinstücken gefüllt ist, über welche von oben her langsam Wasser rieselt. Das aus dieser Röhre entweichende Gas ist frei von Alkohol.

Die Hauptmenge des Stickstoffs entwickelt sich noch bevor die Lösung der salpetrigsauren Aminbase in's Kochen kommt oder etwas aus derselben abdestillirt. Die Gasentwickelung läfst bald nach, und geräth die Lösung erst in lebhaftes Kochen, so entweicht nur noch dann und wann eine Gasblase. Obgleich diese schwache Gasentwickelung bei weiterem Einkochen der Salzlösung fortdauert, ist die Zersetzung der salpetrigsauren Base, selbst wenn man fast vollständig eingekocht hat, dennoch nicht vollständig. Diefs rührt daher, dafs mit der Zersetzung des Aminsalzes auch die schwach saure Reaction der Lösung verschwindet und in neutraler Lösung die Zersetzung nur sehr langsam erfolgt. Die Zersetzung des Aminsalzes kann aber leicht vervollständigt werden, wenn man die Lösung von Zeit zu Zeit von Neuem schwach ansäuert. Die Menge der so zuletzt unzersetzt zurückbleibenden Base beträgt kaum 5 pC. der ursprünglich vorhanden gewesenen.

Der nachfolgende Versuch wurde mit 15,5 Grm. Aethylamin ausgeführt. Aus der erhaltenen wässerigen Flüssigkeit wurde zunächst nach Zusatz von etwas Kali das Flüchtigste abgezogen. Aus diesem, durch Sättigen mit Pottasche und Destillation, die Producte als die flüchtigsten Theile abgeschieden. Es wurden nach vollständiger Entwässerung und nach mehrmaliger fractionirter Destillation 4 Grm. reinen, bei 78 bis 79° C. siedenden Aethylalkohols erhalten, ungefähr 2 Grm. einer constant bei 170 bis 172° C. siedenden, Stick-

stoff enthaltenden Flüssigkeit, und ungefähr 1 Grm. eines Gemenges beider Substanzen.

Um einen weiteren Vergleich des hier erhaltenen Alkohols mit dem gewöhnlichen Aethylalkohol vorzunehmen, wurde der erhaltene Alkohol in sein Jodür übergeführt. Dieses Jodür ging bei einem Quecksilberdrucke von 0,726 M. vollständig bei 71° C. über. Sein spec. Gewicht wurde bei + 20° C. zu 1,927 gefunden. Bei der Analyse erwies sich das Jodür als reines Jodäthyl. Eine Jodbestimmung ergab folgendes Resultat :

0,2506 Grm. Substanz gaben 0,3760 Jodsilber; gefunden 81,1 pC. Jod; berechnet 81,4 pC.

Was nun die bei 170 bis 172° C. siedende Substanz anbelangt, so schliefst sie sich ihrer Zusammensetzung nach keiner bis jetzt bekannten Klasse von Körpern an. Die Flüssigkeit ist schwach gelb gefärbt, sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ist leichter als Wasser, schwer löslich darin, löslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, aber aus dieser Auflösung durch Wasser wieder abscheidbar. Sie reagirt nicht alkalisch. — Die Analyse ergab nachfolgendes Resultat:

I. 0,3300 Grm. gaben 0,5690 CO_2 und 0,2985 HO.

II. 0,1720 Grm. gaben 0,2975 CO_2 und 0,1555 HO.

III. 0,3155 Grm. gaben bei + 10° C. und 0,736 M. 75,5 CC. Stickstoff.

	gefunden				
	I.	II.	berechnet	$C_4H_{10}N_2O$	
C	47,02	47,16	C_4	48	47,05
H	10,04	10,04	H_{10}	10	9,79
N	27,69	—	N_2	28	27,45
			O	16	15,68
				102	99,97.

Nimmt man an, dafs diese Substanz sich zugleich vom Aethylen und Aethylenoxyd ableite, so kann sie durch folgende Formel ausgedrückt werden :

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}H_4 \\ \overset{''}{C_2}H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Aus Mangel an Substanz konnte dieser Körper bis jetzt nicht näher untersucht werden.

Das zu dem vorliegenden Versuche gebrauchte Aethylamin war aus Gährungsäthylalkohol gewonnen. Muttersubstanz und Endproduct waren also hier identisch. Die Frage, ob das aus Methylalkohol gewonnene Aethylamin einen mit dem Gährungsalkohol identischen Aethylalkohol liefert, soll, trotzdem kaum an der wahrscheinlichen Identität zu zweifeln ist, in Kürze durch einen Versuch festgestellt werden. Auch bin ich bereits mit der Darstellung von Methylalkohol aus Blausäure beschäftigt. Den Propylalkohol aus Gährungsäthylalkohol hat Herr A. Siersch dargestellt, und ohne den weiteren Mittheilungen hier vorgreifen zu wollen, sei nur erwähnt, dafs dieser Propylalkohol bei der Oxydation keine Propionsäure liefert. Da man nun aber aus der Propionsäure Propionitril erhalten kann, aus letzterem aber Propylalkohol, so müfste, falls das Propionitril in jeder Beziehung mit dem Cyanäthyl identisch wäre, aus der Propionsäure ein Alkohol erhalten werden, der bei Oxydation die ursprüngliche Säure nicht wieder regenerirt. Und wird die aus Cyanäthyl gewonnene Propionsäure denselben Propylalkohol liefern, wie die aus Milchsäure dargestellte Propionsäure? Die bis jetzt ausgeführte Umwandlung des Aethylalkohols durch Cyanäthyl, Propylamin zu Propylalkohol verlangt also noch eine Reihe ergänzender Versuche, nämlich: die Umwandlung der aus Aethylalkohol gewonnenen und der aus Milchsäure dargestellten Propionsäure in Propionitril, Propylamin und Alkohol. Für den Butylalkohol wären folgende Untersuchungen durchzuführen: Umwandlung des Propylalkohols aus Aethylalkohol in Cyanür, Aminbase und Alkohol; Um-

wandlung des Propylcyanürs in Buttersäure (Pseudobuttersäure), Butyronitril und Butylalkohol, und endlich die Umwandlung der Gährungsbuttersäure in das zugehörige Nitril und in den Alkohol. So möglich es ist, dafs die Gährungsbuttersäure einen anderen Alkohol liefern wird als die aus Cyanpropyl (ursprünglich aus Aethylalkohol gewonnen) erhaltene Buttersäure, so möglich ist es, dafs das Nitril der Gährungsbuttersäure verschieden von dem Nitril der Buttersäure, wie man diese aus Aethylalkohol erhält, gefunden werde. Ich werde keine Mühe scheuen, die hier gestellten Aufgaben zu lösen, da ich von der Wichtigkeit dieser Versuche für die Theorie überzeugt bin.

Die hier mitgetheilte Umwandlung der Aminbasen in die zugehörigen Alkohole und die hierbei erwähnte Kette von Umwandlungen eröffnen ferner, falls wir sie auf den Allylalkohol anwenden, eine neue Reihe von Untersuchungen, die muthmafslich schliefslich mit der Synthese der Homologen des Glycerins enden werden.

Schliefslich sei es mir erlaubt, hier in der Kürze einer Reihe von Umwandlungen zu erwähnen, die ich freilich vor der Hand nur als Vermuthungen hinstellen kann, welche aber, falls sie sich bei dem Versuche bewähren sollten, gestatten würden, nach einer neuen Methode, in viel vollständigerer Weise, als diefs alle bis jetzt bekannten Reactionen ermöglichen, sämmtliche Fettalkohole und alle Isomeren derselben aus dem Anfangsgliede, dem Methylalkohol, darzustellen.

Denken wir uns, dafs die Zersetzung, welche die Amide der Fettsäuren unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel erleiden, die Umwandlung derselben in die Nitrile der Fettsäuren, sich auch auf die, zwischen den Monaminbasen der Alkohole und den Amiden der Säuren stehende Klasse intermediärer Amide, als deren Prototyp hier das Aethylacetamid erwähnt sei, erstrecke. Nehmen wir an, dafs das Methyl-

formamid, oder das Aethylacetamid, in eben so leichter Weise aus ameisensaurem Methylamin (leicht aus Methylalkohol darstellbar) und aus essigsaurem Aethylamin (leicht aus Aethylalkohol zu erhalten) zu gewinnen seien, als wir Acetamid aus essigsaurem Ammoniak darstellen : so steht der Synthese eines Nitrils von beliebigem Kohlenstoffgehalt, ja der Darstellung sehr verschiedener, unter einander isomerer Nitrile von gleichem Kohlenstoffgehalt nicht einmal eine besondere experimentale Schwierigkeit im Wege.

Aus jedem dieser Nitrile würde aber eine eigene Säure und ein eigener Alkohol zu gewinnen sein.

Wählen wir, um uns von der Vielseitigkeit dieser Methode ein Bild zu schaffen, einige Beispiele.

Aus dem Methylalkohol würden wir Methylamin, Ameisensäure, ameisensaures Methylamin, Methylformamid, und aus diesem eine Substanz von der Zusammensetzung des Cyanmethyls erhalten. Nehmen wir an, diese Substanz sei damit identisch, so stellen wir daraus Aethylalkohol dar.

Mit Hülfe des Aethylalkohols gewinnen wir einerseits Essigsäure, andererseits Aethylamin. Aus dem ameisensauren Aethylamin erzielen wir „Aethylformamid", aus dem essigsauren Methylamin „Methylacetamid", und aus diesen beiden Substanzen zwei Körper von der Zusammensetzung des Propionitrils, die wahrscheinlicherweise verschieden, die Darstellung zweier verschiedener Propionsäuren und zweier verschiedener Propylalkohole ermöglichen.

Für das vierte Glied der Reihe läfst sich bereits die Möglichkeit ermessen, in der hier angedeuteten Weise aus dem ameisensauren Propylamin, aus dem essigsauren Aethylamin und aus propionsaurem Methylamin drei unter einander verschiedene Substanzen von der Zusammensetzung des Butylalkohols und der Buttersäure synthetisch darzustellen.

Ohne dafs ich hier auf die Betrachtungen, welche die Annahme nach sich zieht, auch das „Methyläthylacetamid"

und seine Verwandten gingen unter Wasserverlust in Substanzen von der Natur der Nitrile über, eingehe, sei hervorgehoben, dafs von unseren jetzigen Erfahrungen Nichts gegen die Wahrscheinlichkeit der hier vermutheten Umwandlung der intermediären Amide in Nitrile spricht.

Nicht nur die Wichtigkeit dieser Reactionen, sondern auch der Umstand, dafs ihr in dem Vorliegenden zur Besprechung ein Platz gegönnt wurde, verpflichtet mich, durch den Versuch in Bälde zu erproben, ob diese Betrachtungen für die Wissenschaft von Werth waren.

Lemberg, den 25. März 1867.

Dritter Theil.

Umwandlung des Aethylalkohols in Propylalkohol;

von *A. Siersch.*

Den Inhalt der vorliegenden Abhandlung bildet die Ausführung des von mir am Schlusse meiner ersten, unter gleichem Titel mitgetheilten Untersuchung aufgestellten Programms: „Umwandlung eines Fettalkohols in den nächst höheren kohlenstoffreicheren Alkohol, durch Ueberführung des ersteren in sein Cyanür, Umwandlung dieses Cyanürs in die Aminbase des kohlenstoffreicheren Alkohols nach Mendius, und Ueberführung der Aminbase in den zugehörigen Alkohol."

Die Ausführung wurde mir nur ermöglicht durch die mittlerweile von Herrn Professor Dr. Linnemann aufgefundene Rückführung einer Aminbase in den zugehörigen Alkohol. — Der vorliegende Versuch erstreckt sich auf den Aethylalkohol und dessen Ueberführung in Propylalkohol.

Die nöthige Menge Cyanäthyl aus Gährungsäthylalkohol wurde theils nach der Methode Williamson's, theils nach

der Angabe von Pelouze dargestellt. Im Verlaufe gab ich der letzteren Darstellungsweise durch trockene Destillation eines ätherschwefelsauren Salzes mit Cyankalium den Vorzug, weil sie gestattet, das Cyanäthyl vor der weiteren Verarbeitung im reinen Zustande darzustellen. — Die nach der Williamson'schen Methode durch Einwirkung von alkoholischer Jodäthyllösung auf Cyankalium erhaltene Menge von Cyanäthyl wurde durch Ueberführung einer Probe der gewonnenen alkoholischen Cyanäthyllösung in Propionsäure ermittelt, insofern die Menge der gebildeten Propionsäure bestimmt wurde. — Nach der Williamson'schen Methode wurden 1900 Grm. Jodäthyl umgewandelt und daraus 250 Grm. Cyanäthyl erhalten.

Zur Darstellung von Cyanäthyl nach Pelouze wurden 10 Kilogramm neunzigprocentigen Alkohols verarbeitet und daraus 7 Kilogrm. trockenes äthylschwefelsaures Kali erhalten. Je 200 Grm. dieses Salzes mit 130 Grm. fein zerriebenem Cyankalium der trockenen Destillation unterworfen, lieferten die 7 Kilogrm. Salz schliefslich 1250 Grm. rohes Cyanäthyl. Nach der Angabe von Kolbe und Frankland gereinigt ergaben diese 1250 Grm. schliefslich die vergleichsweise geringe Menge von 520 Grm. reinen, bei 96 bis 97° C. siedenden Cyanäthyls. — Mit diesen 770 Grm. Cyanäthyl, die übrigens je nach der Darstellungsweise getrennt behandelt wurden, ist die Untersuchung durchgeführt worden.

Das aus Jodäthyl gewonnene, 250 Grm. betragende Cyanäthyl wurde zunächst dazu verwendet, die möglichst günstigen Bedingungen zu ermitteln, unter welchen Cyanäthyl in Propylamin umzuwandeln ist. Die Vorschriften von Mendius, nach welchen anstatt 107 nur 22 Aminbase aus 100 Theilen Cyanür erhalten werden, liefsen eine Verbesserung der Methode wünschen. Eine solche wurde denn auch schliefslich in einer Abänderung des Apparates, welcher zur Um-

wandlung des Nitrils in Aminbase dient, gefunden. Das aus der ersten Entwickelungsflasche entweichende Wasserstoffgas, welches viel unverändertes Nitril mit fortreifst, geht durch eine Reihe von Entwickelungsflaschen und schliefslich von unten nach oben durch zwei etwa 6′ hohe, mit granulirtem Zink gefüllte Glasröhren, durch welche über das Zink von oben her eine alkoholische Säurelösung langsam fliefst. So findet das Nitril auf seinem Wege wiederholt Gelegenheit, nicht nur mit nascirendem Wasserstoff, sondern auch mit einem guten Lösungsmittel, einer alkoholischen Flüssigkeit, in Berührung zu kommen.

Der Apparat, wie er im Gebrauche war und auf Tafel I abgebildet ist, wird leicht verständlich sein. Das Gemisch von Cyanür, Alkohol, Chlorwasserstoffsäure und Wasser wird in die Entwickelungsflasche in kleinen Portionen gegeben. Auf diese Weise wurden schliefslich 77 Theile Aminbase aus 100 Thl. Cyanäthyl erhalten, während die Theorie 107 Thl. verlangt und Mendius 22 Thl. erhielt. Das Verhältnifs zwischen Nitril, Salzsäure, Alkohol und Wasser verblieb dasselbe, wie es Mendius angiebt.

Eine besondere Aufmerksamkeit wurde ferner der Abscheidung der gewonnenen Base von dem gebildeten Chlorzink gewidmet. Währenddem Mendius sich viel von einer directen Abscheidung der Base aus diesem Gemenge durch Destillation mit Aetzkalk aus grofsen eisernen Retorten verspricht, scheint dieser Weg nach meiner Erfahrung durchaus nicht anzurathen zu sein (für gröfsere Quantitäten wenigstens nicht). Es findet unter diesen Bedingungen bei einer bestimmten Temperatur (es wurde unter sehr veränderten Bedingungen gearbeitet, namentlich mit wechselnden Mengen von Wasser) eine explosionsartige Entwickelung von Propylamin statt, welche die Condensation des Productes unmöglich macht. Ich hatte leider öfters Gelegenheit, die gewaltsame

Zertrümmerung der Kühlröhren und Vorlagen, sowie den Verlust des Materials zu beklagen. Weit mehr empfiehlt sich die von Mendius angegebene vorläufige Abscheidung des Zinkes mit kohlensaurem Natron. Die vom Zink abfiltrirten kochsalzhaltigen Lösungen wurden durch Eindampfen allmälig von dem Kochsalze befreit, die letzte Mutterlauge mit Alkohol behandelt, das auskrystallisirte Kochsalz mit Alkohol gewaschen, die Waschflüssigkeit der propylaminhaltigen Mutterlauge beigemischt, und aus dieser schliefslich ziemlich reines salzsaures Propylamin erhalten. Die Base wurde mit Kali abgeschieden. Sowohl das ausgefällte basisch-kohlensaure Zinkoxyd, als das auskrystallisirte, mit Alkohol gewaschene Kochsalz hält Aminbase zurück. Diese kann durch Destillation mit Aetzkali aus grofsen eisernen Retorten noch gewonnen werden. Ich erhielt im Durchschnitte :

Aus dem basisch-kohlensauren Zinkoxyd . . . 4 pC.
Aus dem mit Alkohol gewaschenen Kochsalz . . 12 pC. und
aus der salzsaures Propylamin haltigen Mutterlauge 84 pC. der schliefslich erhaltenen Gesammtmenge von Propylamin.

Das schliefslich trotz aller Versuchsverluste erhaltene, und abgerechnet des für andere Vorversuche aufgegangenen *), Propylamin betrug 89 Grm. — Je 29 Grm. davon wurden in salzsaures, dann nach der Methode des Herrn Dr. Linnemann in salpetrigsaures Propylamin umgewandelt; endlich unter Anwendung desselben Apparates, wie er in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben wurde, in Propylalkohol übergeführt, der ganz auf dieselbe Weise, mit Hülfe von kohlensaurem Kali, aus den erhaltenen wässerigen Flüssigkeiten abgeschieden wurde, wie dort der Aethylalkohol. —

*) Ein grofser Theil wurde zur Auffindung einer practischen Methode der Ueberführung der Aminbase in den zugehörigen Alkohol, welches Unternehmen denn auch schliefslich Herrn Prof. Dr. Linnemann geglückt ist, verwendet.

Auch hier wurde neben dem Propylalkohol eine stickstoffhaltige Substanz erhalten und beide durch Destillation getrennt. Ihr Gesammtgewicht betrug 40 Grm.

Die erstere alkoholische Substanz wurde bei vorläufiger Destillation des 40 Grm. betragenden Rohproductes, als drei Viertel der ganzen Menge betragend (ungefähr 30 Grm.), als zwischen 80 und 100° siedend, erhalten; die zweite, als zwischen 180 und 200° siedend, ein Viertel der ganzen Menge betragend.

Ich wende mich zunächst zur Besprechung der alkoholischen Substanz.

Bei wiederholter Destillation ging etwa die Hälfte bei 81 bis 85° über, wenig zwischen 85 und 88°, und etwa ein Viertel zwischen 89 und 96°.

Der zwischen 81 und 85° siedende Theil erwies sich bei Behandlung mit entwässertem Kupfervitriol als noch wasserhaltig. Mit Aetzkali konnte die Entwässerung bewirkt werden, worauf der gröfste Theil als zwischen 83 und 85° siedend erhalten wurde. Dieser Alkohol zeigt die Zusammensetzung des Propylalkohols und die Eigenschaften des Isopropylalkohols, wie man diesen in letzter Zeit aus verschiedenen Substanzen erhalten hat. — Ich lasse in Kürze die Beschreibung hier folgen :

„Isopropylalkohol", C_3H_8O. Der reine Alkohol wurde durch Entwässern der oben erwähnten Fraction 81 bis 85° mit Aetzkali gewonnen. Nach wiederholter Fractionirung wurde der gröfste Theil als zwischen 83 und 85° siedend erhalten. Er stellt ein farbloses, leicht bewegliches, alkoholartig riechendes Fluidum dar, leicht löslich in Wasser, abscheidbar aus dieser Lösung durch $KOCO_2$, namentlich vollständig in der Wärme. Er wird bei — 25° nicht fest. Das specifische Gewicht wurde bei + 16,5° zu 0,7915 gefunden. Die Analyse ergab nachfolgendes Resultat :

I. 0,1292 Grm. gaben 0,2838 CO_2 und 0,1550 HO.
II. 0,2478 Grm. gaben 0,5445 CO_2 und 0,2995 HO.

	berechnet für C_3H_8O	gefunden I.	gefunden II.
C	60,0	59,85	59,91
H	13,3	13,32	13,45
O	26,6	—	—

Der mit kohlensaurem Kali allein und nicht vollständig entwässerte Alkohol ist wasserhaltig. Dieses schon früher beschriebene Hydrat erhielt ich als zwischen 81 und 82° siedend. Das spec. Gewicht des Hydrates wurde bei + 16° zu 0,802 gefunden. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,2610 Grm. gaben 0,5307 CO_2 und 0,3100 HO.
II. 0,2060 Grm. gaben 0,4185 CO_2 und 0,2457 HO.

	berechnet für $C_9H_{26}O_4$	gefunden I.	gefunden II.
C	54,54	55,54	55,40
H	13,13	13,29	13,25
O	32,32	—	—

„Isopropyljodür", C_3H_7J. Durch Destillation des zwischen 81 und 85° siedenden noch wässerigen Alkohols mit Phosphor und Jod erhalten. Eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit, die vollständig zwischen 89 und 90° überging und deren spec. Gewicht bei + 15,5° zu 1,715 gefunden wurde. Bei der Analyse erwies sich die Substanz als rein.

I. 0,3200 Grm. gaben 0,2475 CO_2 und 0,1239 HO.
II. 0,3166 Grm. gaben 0,4400 AgJ.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_3	21,18	21,09	—
H_7	4,1	4,30	—
J	74,71	—	74,64.

Siedepunkt, specifisches Gewicht und Zusammensetzung des Alkohols und seines Hydrates sowie seines Jodürs stimmen also vollkommen mit den Eigenschaften des Isopropylalkohols und seiner Derivate, wie diese früher von anderen

Beobachtern gefunden wurden, und wie man sie im CXXXVI. Band dieser Annalen S. 42 u. 43 zusammengestellt findet, überein.

Es blieb nur noch das Verhalten des Alkohols gegen Oxydationsmittel zu prüfen übrig. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt lieferte dann dieser Alkohol, wie zu erwarten war, neben etwas Essigsäure und Kohlensäure nur Aceton.

„Der aus Aethylalkohol synthetisch dargestellte Propylalkohol ist also identisch mit dem Isopropylalkohol."

Es sollen nun noch die bei der Zersetzung des salpetrigsauren Propylamins auftretenden Nebenproducte besprochen werden.

Zunächst die bei 88 bis 96° siedende alkoholische Flüssigkeit; diese giebt bei mehrmaliger fractionirter Destillation eine bei 93 bis 96° siedende, leicht bewegliche Substanz von alkoholischem Geruche. Dieselbe war wasserfrei und ergab folgende Zusammensetzung :

I. 0,2110 Grm. gaben 0,4500 CO_2 und 0,2850 HO.

II. 0,2080 Grm. gaben 0,4440 CO_2 und 0,2785 HO.

	gefunden	
	I.	II.
C	58,16	58,22
H	15,00	14,82.

Sie enthält also weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff, als C_3H_8O. Dieselbe lieferte beim Behandeln mit Phosphor und Jod ein Jodür, welches bei 96 bis 98° überging und bei + 17° ein spec. Gewicht von 1,740 besafs. Nach der Analyse enthält es mehr Kohlenstoff und weniger Jod als reines Jodpropyl. Die Analyse ergab :

I. 0,2602 Grm. gaben 0,2145 CO_2 und 0,1019 HO.

II. 0,2745 Grm. gaben 0,3727 AgJ.

	gefunden I.	II.
C	22,4	—
H	4,3	—
J	—	73,37.

Dieses Jodür lieferte mit essigsaurem Silber erhitzt einen Aether, der zwischen 89 und 94° überging; der Siedepunkt nähert sich dem des von Friedel dargestellten essigsauren Propyläthers; Friedel's essigsaurer Isopropyläther siedet zwischen 90 und 93°. Dieser Aether wurde mit Aetzkali verseift und der Alkohol abgeschieden; derselbe ging bei 83 bis 88° über und lieferte, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, neben Essigsäure und Kohlensäure Aceton.

Ich halte demnach die bei 93 bis 96° siedende alkoholische Flüssigkeit für keine wesentlich vom Isopropylalkohol verschiedene Substanz und leite die Abweichung in Eigenschaften und Zusammensetzung von kleinen verunreinigenden Beimengungen ab. Von der stickstoffhaltigen Substanz enthielt sie nichts, da ein Stickstoffgehalt nicht nachgewiesen werden konnte.

Was nun die stickstoffhaltige Substanz anbelangt, welche gleichzeitig bei der Zersetzung des salpetrigsauren Propylamins neben Isopropylalkohol entsteht, so erhielt ich dieselbe nach mehreren Destillationen als eine zwischen 200 und 205° siedende, schwach gelb gefärbte, empyreumatisch riechende Flüssigkeit; das spec. Gewicht wurde bei + 14° zu 0,924 gefunden. Sie ist schwer in Wasser löslich und reagirt neutral. Nach der Analyse zu urtheilen scheint sie nicht ganz rein gewesen zu sein; doch läfst die Analyse keinen Zweifel, dafs die Substanz durch die Formel $C_6H_{14}N_2O$ ausgedrückt ist, und dafs sie somit homolog mit der von Herrn Professor Dr. Linnemann bei Zersetzung des salpetrigsauren Aethylamins erhaltenen, durch die Formel $C_4H_{10}N_2O$ ausgedrückten

Substanz ist. Ich lasse die Analyse dieses Körpers schliefslich hier folgen :

I. 0,2890 Grm. gaben 0,5775 CO_2 und 0,2840 HO.
II. 0,2880 Grm. gaben 0,5765 CO_2 und 0,2822 HO.
III. 0,2350 Grm. gaben 0,062699 N.
IV. 0,3808 Grm. gaben 0,087390 N.

	berechnet als $C_6H_{14}N_2O$	gefunden I.	II.	III.	IV.
C	55,3	54,50	54,57	—	—
H	10,8	10,91	10,88	—	—
N	21,5	—	—	22,4	22,9
O	12,3	—	—	—	—

Lemberg, im April 1867.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kasan.

4) Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefelamyläthyl;

von Dr. *Alexander Saytzeff.*

In der Hoffnung, eine organische Schwefelbase mit drei verschiedenen einatomigen Alkoholradicalen : dem Methyl, dem Aethyl und dem Amyl darzustellen, liefs ich Jodmethyl auf Schwefelamyläthyl reagiren. Im Nachfolgenden theile ich die Resultate mit, zu welchen ich bei dieser Untersuchung gekommen bin. Die Reaction wurde auf folgende Weise ausgeführt. Ein Molecul Schwefelamyläthyl, welches letztere aus dem Amylmercaptan nach der früher von mir beschriebenen

Methode *) gewonnen war, schmolz ich mit einem Molecul Jodmethyl in eine Röhre ein und erhitzte dieselbe im Wasserbade etwa 10 Stunden lang. Nach dem Erkalten blieb der Röhreninhalt fast vollkommen farblos und schied farblose Krystalle aus. Bei dem Oeffnen der Röhre war ein schwacher Druck wahrzunehmen. Als ich zum Röhreninhalt Wasser zusetzte, lösten sich die Krystalle auf, die darüberstehende Flüssigkeit bildete aber eine ölartige Schicht. Diese Schicht wurde abgehoben und die wässerige Lösung der Krystalle zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vacuo eingedampft. Nach der letzteren Operation schieden sich nadelförmige Krystalle aus, die durch etwas Jod gefärbt waren. Die Krystalle wurden zwischen Fliefspapier abgepreſst und zum Befreien von den letzten Spuren Jod unter der Luftpumpe über gebrannten Kalk gestellt.

Die Substanz besafs folgende Eigenschaften. Sie krystallisirte in schwach gelblich gefärbten Nadeln, die aus rhombischen Tafeln zusammengesetzt waren. Sie löste sich in Wasser und Alkohol sehr leicht auf. In wässeriger Lösung oder im trockenen Zustande erhitzt gab sie den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch der Schwefelverbindungen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuo getrocknet. Die Analysen gaben folgende Resultate :

1) 0,6477 Grm. gaben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,4160 Kohlensäure und 0,2540 Wasser.

2) 0,6755 Grm. in mit Salpetersäure sauer gemachtem Wasser gelöst lieferten nach dem Fällen mit salpetersaurem Silber 0,7715 Jodsilber.

3) 0,4715 Grm. gaben 0,5378 Jodsilber.

*) Diese Annalen CXXXIX, 361.

Diese Zahlen entsprechen hinreichend genau der Formel $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SJ$:

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
C_3	36	17,65	17,51	—	—
H_9	9	4,41	4,36	—	—
S	32	15,69	—	—	—
J	127	62,25	—	61,72	61,64
	204	100,00.			

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses Körpers lassen ihn nicht als die erwartete Schwefelbase mit drei verschiedenen einatomigen Radicalen, sondern als Trimethylsulfinjodür erkennen.

Um noch weitere Belege für den eben ausgesprochenen Schlufs zu bekommen, habe ich aus dem Trimethylsulfinjodür zuerst das Chlorür und dann seine Verbindung mit dem Platinchlorid dargestellt. Diese Platinverbindung war ihren äufseren Eigenschaften nach mit der Platinverbindung des Trimethylsulfins identisch. Die Platinbestimmung gab mir auch Zahlen, die mit der Platinverbindung des Trimethylsulfins übereinstimmten.

0,2350 Grm. gaben 0,0820 Pt, entsprechend 34,89 pC. Pt; das Trimethylsulfin-Platinchlorid $\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SCl\right)_2PtCl_4$ enthält 34,99 pC. Pt.

Was die obenerwähnte ölartige Schicht, die beim Auflösen der Krystalle in Wasser sich abschied, anbetrifft, so ist sie wahrscheinlich ein Gemenge von Jodamyl und Jodäthyl, die bei der Reaction sich gebildet haben, und von dem in die Reaction nicht eingetretenen Jodmethyl und Schwefelamyläthyl. Leider konnte ich, wegen Mangels an Material, die Bestandtheile derselben nicht im reinen Zustande abscheiden, um ihre Natur durch die Analyse festzustellen.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefelamyläthyl bilden sich also wahrscheinlich zuerst Schwefelmethyl, Jodamyl und Jodäthyl, und dann, bei der weiter gehenden Einwirkung von Jodmethyl, Trimethylsulfinjodür.

Kasan, März 1866.

---

5) Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelmethyl und Schwefeläthyl;

von *Demselben.*

In Band CXXXIX dieser Annalen habe ich meine Untersuchung über die Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelamyl, Schwefelbutyl und Schwefelamyläthyl veröffentlicht und am Schlusse der Abhandlung meine Absicht, diese Untersuchung auch auf Schwefelmethyl auszudehnen, geäufsert. Dabei war von mir die Vermuthung ausgesprochen, dafs aus dem Schwefeläthyl, bei einer gemäfsigten Oxydation, vielleicht eine den beschriebenen Oxyden entsprechende Verbindung entstehen werde.

Jetzt gebe ich im Nachfolgenden die Details der Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe.

Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelmethyl.

Läfst man Schwefelmethyl zu concentrirter Salpetersäure fliefsen, so erfolgt, unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe, eine äufserst heftige Reaction. Es ist rathsam, die Salpetersäure abzukühlen und das Schwefelmethyl tropfenweise, unter häufigem Schütteln, hinzuzufügen. Das Schwefelmethyl löst sich dabei in der Salpetersäure zu einer homogenen Flüssigkeit auf. Diese stark salpetersaure Flüssigkeit wird so lange auf dem Wasserbade eingedampft, bis

sie beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Man prefst die Krystalle zwischen Fliefspapier aus, und um dieselben von den letzten Spuren von Salpetersäure zu befreien läfst man sie am Besten unter der Luftpumpe über gebranntem Kalk einige Tage stehen. Solche Krystalle habe ich nochmals aus Wasser umkrystallisirt und zur Analyse verwendet.

Die Analysen der unter dem Exsiccator getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen :

1) 0,4070 Grm. gaben 0,2535 Kohlensäure und 0,1850 Wasser.
2) 0,3855 Grm. gaben 0,2430 Kohlensäure und 0,1780 Wasser.
3) 0,3153 Grm. gaben 0,1975 Kohlensäure und 0,1462 Wasser.
4) 0,4625 Grm. gaben 0,7417 schwefelsauren Baryt.
5) Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz in Wasser aufgelöst und mit chemisch reinem kohlensaurem Baryt zersetzt. Aus der Menge des in die Lösung übergegangenen Baryts wurde die Quantität des Stickstoffs berechnet.

   0,4585 Grm. so behandelter Substanz gaben 0,3815 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0458 Stickstoff.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_2H_7SNO_4$.

	berechnet		gefunden				
			1)	2)	3)	4)	5)
C_2	24	17,02	16,98	17,19	17,08	—	—
H_7	7	4,96	5,05	5,13	5,15	—	—
S	32	22,69	—	—	—	22,02	—
N	14	9,93	—	—	—	—	9,98
O_4	64	45,40	—	—	—	—	—
	141	100,00.					

Diese neue stickstoffhaltige Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln, die an der Luft begierig Wasser anziehen und dabei zerfliefsen. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Die Lösungen röthen ziemlich stark das Lackmuspapier. Die Substanz schmilzt schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Im trockenen Zustande in einer Probirröhre erhitzt zersetzt sich dieselbe mit kleiner Explosion.

Kohlensaurer Baryt zersetzt die wässerige Lösung der Substanz und löst dabei sich selbst unter Kohlensäureentwickelung auf. Die abfiltrirte Lösung, zuerst auf dem Wasserbade und dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eingedampft, stellt einen in absolutem Alkohol theilweise löslichen Rückstand dar. Das vom Alkohol Ungelöste ist salpetersaurer Baryt. Nach dem Abdampfen des Alkohols bleibt eine fast farblose syrupartige Flüssigkeit zurück, die, wie die folgende Analyse zeigt, reines Dimethylschwefeloxyd darstellt.

0,1834 Grm. gaben 0,2047 Kohlensäure und 0,1275 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel des Dimethylschwefeloxyds : $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO$.

	berechnet		gefunden
C_2	24	30,76	30,44
H_6	6	7,69	7,72
S	32	41,03	—
O	16	20,52	—
	78	100,00.	

Das Dimethylschwefeloxyd hat eine grofse Aehnlichkeit mit den früher von mir beschriebenen Oxyden. Es ist eine farb- und geruchlose dicke Flüssigkeit, die erst beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Trotzdem dafs es schon bei 100° C. etwas flüchtig ist, läfst es sich doch nicht ohne Zersetzung destilliren. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren das Dimethylschwefeloxyd zu Schwefelmethyl.

Die oben beschriebene Reaction mit kohlensaurem Baryt, sowie die vollkommen analoge Reaction mit ätzenden Alkalien, bei welcher auch Dimethylschwefeloxyd und salpetersaures Salz sich bilden, können als Anhaltspunkte dienen, um die von mir dargestellte stickstoffhaltige Substanz als eine Verbindung von 1 Molecul Salpetersäure mit 1 Molecul

Dimethylschwefeloxyd zu betrachten und mit dem Namen „salpetersaures Dimethylschwefeloxyd“ zu belegen.

Was die Rolle des Dimethylschwefeloxyds in seiner Verbindung mit Salpetersäure anbetrifft, so kann man Dimethylschwefeloxyd, ähnlich den Selen- und Telluroxyden *), in ihren Verbindungen mit der Salpetersäure mit dem Ammoniak vergleichen :

NH_3	$(NH_4).NO_3$
Ammoniak	salpetersaures Ammoniak.
$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}SO\\H\end{matrix}\right\}NO_3$
Dimethylschwefeloxyd	salpetersaures Dimethylschwefeloxyd.

In der That verbindet sich das Dimethylschwefeloxyd, wie Ammoniak, direct mit der Salpetersäure; das salpetersaure Dimethylschwefeloxyd zersetzt sich bei der Einwirkung der Alkalien, analog dem salpetersauren Ammoniak, in salpetersaures Salz der zur Reaction angewendeten Alkalien und Dimethylschwefeloxyd. Das eben Gesagte kann man durch folgende Gleichungen veranschaulichen .

NH_3	+	NHO_3	=	$(NH_4).NO_3$
Ammoniak		Salpetersäure		salpetersaures Ammoniak.

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO$	+	NHO_3	=	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}SO\\H\end{matrix}\right\}NO_3$
Dimethylschwefeloxyd		Salpetersäure		salpetersaures Dimethylschwefeloxyd.

$(NH_4)NO_3$	+	KHO	=	NH_3	+	H_2O	+	KNO_3
salpetersaures Ammoniak		Alkali		Ammoniak				salpetersaures Salz.

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}SO\\H\end{matrix}\right\}NO_3$	+	KHO	=	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO$	+	H_2O	+	KNO_3
salpetersaures Dimethylschwefeloxyd.		Alkali		Dimethylschwefeloxyd				salpetersaures Salz

*) Kolbe, ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 875.

Man könnte noch denken, dafs beim Zusammentreffen von Dimethylschwefeloxyd mit Salpetersäure ein Atom Wasserstoff der Salpetersäure mit dem Atome Sauerstoff des Dimethylschwefeloxyds sich vereinigend einen Wasserrest bilde, und dafs auf diese Weise entweder eine Art basischen Salzes der zweiatomigen metallähnlichen Gruppe $[(CH_3)_2S]$, oder eine einen Wasserrest von saurem Character enthaltende Verbindung entstehe. Gegen die erste Anschauungsweise spricht aber, aufser der eben gezeigten Analogie von salpetersaurem Dimethylschwefeloxyd mit Ammoniakverbindungen, die Abwesenheit einer den neutralen Salzen zweiatomiger Metalle entsprechenden Verbindung von Dimethylschwefeloxyd mit Salpetersäure, und mit der zweiten Anschauungsweise stimmen nicht die Zersetzung mit Alkalien und alkalischen Erden, und der Umstand, dafs in dem salpetersauren Dimethylschwefeloxyd keine Substitution des Wasserstoffs durch Alkalimetalle gelingt.

Dimethylsulfon. — Man stellt dieses Sulfon dar, indem man salpetersaures Dimethylschwefeloxyd und concentrirte Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre 5 bis 6 Stunden lang im Wasserbade auf 100° C. erhitzt. Die so erhaltene salpetersaure Lösung wird auf dem Wasserbade so lange abgedampft, bis der gröfste Theil der freien Salpetersäure entfernt ist. Die zurückgebliebene dickflüssige Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Diese Krystalle unterscheiden sich schon dem blofsen Aussehen nach von den Krystallen des salpetersauren Dimethylschwefeloxyds.

Zur Analyse habe ich die Krystalle zwischen Fliefspapier abgepreſst, aus Wasser umkrystallisirt und im Vacuo getrocknet.

1) 0,4270 Grm. gaben 0,3945 Kohlensäure und 0,2470 Wasser.
2) 0,2560 Grm. gaben 0,2380 Kohlensäure und 0,1530 Wasser.
3) 0,1675 Grm. gaben 0,1555 Kohlensäure und 0,0980 Wasser.

4) 0,2360 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht gaben 0,5850 schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich eine der Formel des Dimethylsulfons $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_2$ entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden			
			1)	2)	3)	4)
C_2	24	25,53	25,19	25,35	25,32	—
H_6	6	6,39	6,40	6,64	6,50	—
S	32	34,04	—	—	—	34,04
O_2	32	34,04	—	—	—	—
	94	100,00.				

Das Dimethylsulfon krystallisirt in Prismen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es löst sich auch in rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung auf, und nach dem Abdampfen der Salpetersäure krystallisirt es wieder aus. Dimethylsulfon sublimirt schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade, siedet aber erst bei 238° C. und läfst sich bei dieser Temperatur unverändert überdestilliren. Es schmilzt bei 109° C. und erstarrt wieder bei 99° C. Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren dasselbe zu Schwefelmethyl.

Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefeläthyl.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Schwefeläthyl hat v. Oefele das Diäthylsulfon dargestellt. Zu derselben Zeit hat er noch versucht, Schwefeläthyl mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren, und dabei ein anderes, in Wasser lösliches Oxydationsproduct gewonnen, das v. Oefele für eine intermediäre Oxydationsstufe zu halten geneigt ist. Zu dieser Annahme ist er dadurch geführt worden, dafs die eben erwähnte Substanz nach Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln reichliche Mengen von Diäthylsulfon lieferte. Die Reindarstellung dieser Substanz ist

ihm jedoch nicht gelungen, und deshalb konnte er keine Schlüsse über die Natur derselben machen.

Nachdem ich das Verhalten des Schwefelamyls, Schwefelbutyls und Schwefelamyläthyls gegen Salpetersäure kennen gelernt hatte, war ich geneigt anzunehmen, dafs bei der Einwirkung von verdünnterer Salpetersäure auf Schwefeläthyl sich eine den früher von mir beschriebenen Oxyden analoge Verbindung bilde. Im Folgenden habe ich die Resultate der Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, mitzutheilen.

Fügt man tropfenweise und unter häufigem Schütteln Schwefeläthyl zu abgekühlter Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, so sieht man, dafs dabei eine deutliche, aber nicht zu energische Reaction vor sich geht. Das Schwefeläthyl löst sich in der Salpetersäure zu einer homogenen Flüssigkeit auf. Man verdünnt diese Flüssigkeit mit Wasser und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis der gröfste Theil der Salpetersäure verdampft ist. Es ist zu bemerken, dafs die ganze Menge der Salpetersäure durch das Erhitzen auf dem Wasserbade nicht verjagt werden kann, und dafs ein solches Erhitzen, wenn es zu lange dauert, im Stande ist, die Reinheit des Productes zu beeinträchtigen, wahrscheinlich deshalb, weil der Oxydationsprocefs weiter vor sich geht. Diese Umstände machen es nothwendig, das Abdampfen nicht zu weit zu treiben und die immer concentrirter werdende salpetersaure Lösung von Zeit zu Zeit mit Wasser zu verdünnen. Der dickflüssige Rückstand, der nach dem Abdampfen zurückbleibt, wird mit etwas Wasser versetzt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, von dem im Ueberschufs genommenen kohlensauren Baryt abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation verdampft. Nimmt man die Flüssigkeit von dem Wasserbade weg und läfst man sie erkalten, so krystallisirt der salpetersaure Baryt aus; dieser

wird abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Das alkoholhaltige Filtrat läfst nach dem Abdampfen im Vacuo ein schwach gelblich gefärbtes syrupartiges Liquidum zurück, worin noch ein krystallinischer Rest von salpetersaurem Baryt suspendirt bleibt. Die eben genannte Flüssigkeit wird von Neuem mit absolutem Alkohol behandelt, vom salpetersauren Baryt abfiltrirt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Die nach dem Abdunsten des Alkohols zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse, stellt aber, wie die Analysen gezeigt haben, doch kein reines Diäthylschwefeloxyd vor, sondern ein Gemenge desselben mit dem bei der Reaction entstandenen sulfäthylsauren Baryt. Um das Diäthylschwefeloxyd von dem sulfäthylsauren Baryt zu trennen, behandelt man die Flüssigkeit mit Aether, wobei sulfäthylsaurer Baryt ausfällt und das Diäthylschwefeloxyd in die ätherische Lösung übergeht. Die geringe Beimengung von sulfäthylsaurem Baryt, welche nach dieser Bearbeitung noch bei dem Diäthylschwefeloxyd zurückbleibt, ist fast ohne Einflufs auf die Resultate der Analyse.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz gab folgende Resultate :

0,3620 Grm. gaben 0,5900 Kohlensäure und 0,3100 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_4	48	45,28	44,48
H_{10}	10	9,44	9,51
S	32	30,19	—
O	16	15,09	—
	106	100,00.	

Diese Analyse zeigt, dafs ich mit fast reinem Diäthylschwefeloxyd zu thun hatte.

Um das Diäthylschwefeloxyd von den letzten Spuren des sulfäthylsauren Baryts zu befreien, benutzte ich das ab-

weichende Verhalten beider Körper beim Erhitzen derselben mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 160°. Bei dieser Behandlung zersetzt sich der sulfäthylsaure Baryt unter Bildung von Alkohol und Schwefelsäure, das Diäthylschwefeloxyd bleibt aber unverändert.

Die Analysen der so behandelten und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben noch mehr befriedigende Resultate :

1) 0,1937 Grm. gaben 0,3170 Kohlensäure und 0,1662 Wasser.
2) 0,2285 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht gaben 0,5085 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden	
C_4	48	45,28	44,64	—
H_{10}	10	9,44	9,53	—
S	32	30,19	—	30,56
O	16	15,09	—	—
	106	100,00.		

Das Diäthylschwefeloxyd stellt in reinem Zustande eine fast farblose dicke Flüssigkeit dar, die erst beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das krystallisirte Diäthylschwefeloxyd schmilzt, in den Exsiccator gestellt, viel schwerer als das Dibutylschwefeloxyd und das Amyläthylschwefeloxyd. In Wasser und Alkohol löst sich das Diäthylschwefeloxyd leicht auf, in Aether aber ist es nur dann leicht löslich, wenn es trocken ist. Aus der wässerigen Lösung zieht Aether die Substanz nicht aus.

Das Diäthylschwefeloxyd verhält sich beim Destilliren ähnlich wie die übrigen Schwefeloxyde; es zersetzt sich dabei unter Ausgabe unangenehm riechender Dämpfe. Jodwasserstoffsäure und Zink mit verdünnter Schwefelsäure reduciren das Diäthylschwefeloxyd zu Schwefeläthyl. Bei Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln liefert dasselbe Diäthylsulfon.

Kasan, März 1866.

6) Ueber das Stanndimethyldiäthyl;

Von Stud. *N. Morgunoff.*

Die Versuche von Popoff mit den Ketonen *) haben gezeigt, dafs, ob das Radical $\overset{''}{C}O$ zuerst mit Methyl und dann mit Amyl, oder zuerst mit Amyl und später mit Methyl vereinigt wird, immer dasselbe Methylamylketon entsteht, und dafs man demgemäfs keinen Grund hat, die zwei Affinitätseinheiten von Carbonyl (nach Kolbe zwei extraradicale Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms) als von einander verschieden zu betrachten. Die von Frankland angegebene Existenz des Stanndimethyldiäthyls $Sn\begin{cases}(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{cases}$ und die Möglichkeit, diese Verbindung auf zwei verschiedene und entgegengesetzte Weisen zu bereiten, schien zu gestatten, eine ähnliche Frage in Betreff des tetravalenten Zinnatoms zu beantworten, und zwar zu entscheiden, ob seine zwei zuerst wirkenden Affinitätseinheiten (intraradicale Affinitätseinheiten, wenn man das Zinnatom mit Kohlenstoffatom vergleichen will) mit den zwei anderen (extraradicalen) Affinitätseinheiten identisch oder davon verschieden sind.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche, die ich auf Veranlassung von Prof. Butlerow und unter seiner Leitung angestellt habe, zeigen, dafs keine Ursache vorliegt, die oben erwähnte Verschiedenheit der Affinitätseinheiten vom Zinnatom anzunehmen.

Nach der von Frankland vorgeschriebenen Methode gelang es mir nicht, Stanndimethyldiäthyl in reinem Zustande zu gewinnen. Als ich nämlich das ölige Product der Einwirkung von Zinkmethyl auf Stanndiäthyljodid $Sn\begin{cases}(C_2H_5)_2\\J_2\end{cases}$ in

*) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 577.

ätherischer Lösung der Destillation unterwarf, ist das Thermometer fast gar nicht bei 144 bis 146° (Siedepunkt des Stanndimethyldiäthyls nach Frankland) stationär geblieben, während die Analysen zeigten, dafs das gegen 175° Uebergehende, wo das Thermometer wirklich einigermafsen stehen geblieben war, annähernd die Zusammensetzung des Stannteträthyls $Sn(C_2H_5)_4$ besafs. Demzufolge mufste ich annehmen, dafs Stanndimethyldiäthyl, wenn es auch wirklich in der Reaction gebildet wird, sich bei dem Fractioniren zu Stanntetramethyl und Stannteträthyl zersetzt. Dieses Ergebnifs meines ersten Versuchs hat mich dahin geführt, die Reaction zu wiederholen, und das Product, um die Einwirkung von hoher Temperatur zu vermeiden, unter vermindertem Luftdrucke zu fractioniren. Die Frage, ob das gewonnene Product wirklich eine selbstständige gemischte Verbindung vorstellt oder nur ein Gemenge äquivalenter Quantitäten von Methyl- und Aethylverbindung ist, suchte ich durch die Analyse verschiedener Fractionen und durch die Einwirkungsweise von Jod zu entscheiden. Ein Gemenge sollte in diesem letzteren Falle einerseits ein Gemenge von Jodmethyl und Jodäthyl, und andererseits ein Gemenge der Jodide SnR_2J_2 liefern; Stanndimethyljodid ist aber, wie bekannt, seinem Aussehen und seiner Krystallform nach vom Stanndiäthyljodid leicht zu unterscheiden :

$$Sn(CH_3)_4+Sn(C_2H_5)_4+4\,J_2=Sn(CH_3)_2J_2+Sn(C_2H_5)_2J_2+2\,CH_3J+2\,C_2H_5J.$$

Vom reinen Stanndimethyldiäthyl liefs es sich aber erwarten, dafs dasselbe mit Jod entweder nur das Methyl oder das Aethyl ausscheiden und zugleich auch nur $Sn(C_2H_5)_2J_2$ oder nur $Sn(CH_3)_2J_2$ im reinen Zustande liefern würde.

Die weiter unten beschriebenen Resultate beweisen auch in der That, dafs diese Erwartungen begründet waren, und dafs Zinndimethyldiäthyl existenzfähig ist.

Reines krystallisirtes Stanndiäthyldijodid, $Sn(C_2H_5)_2J_2$, wurde in Aether gelöst und zur Lösung, die in einem mit Kohlensäure gefüllten, in Eiswasser stehenden Kolben sich befand, Zinkmethyl tropfenweise zugesetzt. Die Einwirkung ist von Anfang an ziemlich heftig. Als das Zinkmethyl schon im Ueberschusse zugegen war, wurde der Kolben mit einem abwärts stehenden Kühler versehen und zur Vervollständigung der Reaction eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt. Durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser wurde weiter der Ueberschufs des Zinkmethyls, zersetzt das sich dabei ausscheidende Zinkoxydhydrat in schwacher Essigsäure aufgelöst, die ätherische Lösung abgeschieden, einige Male mit Wasser ausgewaschen, und durch Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und von Aether befreit. Das Product wurde dann unter stark vermindertem Luftdrucke destillirt und das Uebergehende gesondert in vier Fractionen, von denen die zweite und die dritte die Hauptmasse der Substanz bildeten, aufgefangen. — Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

1) 0,5127 Grm. der zweiten Fraction mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,6454 Kohlensäure und 0,3465 Wasser.

2) 0,1305 Grm. der dritten Fraction lieferten 0,1657 Kohlensäure und 0,0936 Wasser. — 0,2586 Grm. derselben Fraction gaben beim Erhitzen auf 130° mit Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre 0,1878 Zinnoxyd, was 0,1477 von metallischem Zinn entspricht.

In Procenten :

	Versuche 1)	2)	Theorie für $Sn\{^{(CH_3)_2}_{(C_2H_5)_2}$
C	34,32	34,62	34,95
H	7,52	7,97	7,76
Sn	—	57,11	57,29.

Die Fraction 2 bestand also der Hauptsache nach aus dem Stanndiäthyldimethyl und die Fraction 3 stellte dasselbe in ziemlich reinem Zustande dar. Diese Analysen liefsen

schon glauben, dafs die dargestellte Substanz kein Gemisch sei, die Einwirkung von Jod hat aber jeden Zweifel darüber beseitigt.

Stanndimethyldiäthyl stellt ein farbloses, schweres, öliges Liquidum vor, welches einen schwachen terpentinähnlichen Geruch besitzt und sich nicht unzersetzt destilliren läfst. Sein spec. Gewicht bei 0° ist = 1,2603 gefunden worden. Der Quotient bei der Division mit dem Gewichte eines bestimmten Volums bei 100° in das Gewicht desselben Volums bei 0° war = 1,124.

Diese Data sind aus folgenden Wägungen abgeleitet worden: ein Gefäfschen, welches bei 0° 0,9401 Grm. destillirtes Wasser faßte, enthielt, bei 0° gefüllt, 1,1849 Grm. Substanz, und in demselben Gefäfschen bei 100° waren 1,0539 Grm. enthalten.

Indem die Angaben von Frankland, Cahours und Riche über die Existenz eines Stanndiäthylmonojodids im Auge behalten waren, wurden auf 2 Mol. der erhaltenen Verbindung zuerst 6 Aequivalente Jod und dann noch 2 Aeq. Jod genommen. Da bei der Reaction, nach Frankland, hier Jodmethyl ausgeschieden wird, so liefsen sich folgende Umsetzungen erwarten:

$$2\,Sn\begin{cases}(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{cases} + 6\,J = (Sn_2)^{VI}\begin{cases}(C_2H_5)_4\\J_2\end{cases} + 4\,CH_3J;$$

$$(Sn_2)^{VI}\begin{cases}(C_2H_5)_4\\J_2\end{cases} + J_2 = 2\,Sn\begin{cases}(C_2H_5)_2\\J_2\end{cases}.$$

Gepulvertes Jod wurde vorsichtig zur abgekühlten Substanz zugesetzt und das Gefäfs dabei in kaltem Wasser längere Zeit stehen gelassen. Läfst man namentlich Jod ohne Abkühlung reagiren, so ist die Einwirkung sehr energisch, die Mischung erhitzt sich stark und man bekommt keine glatte Umsetzung; bei der befolgten Methode aber geht die Reaction langsam vor sich. Jod wird zuerst mit prächtig dunkelvioletter Farbe aufgelöst und die Färbung geht allmälig in Braun über. Nach Zusatz von 6 Aeq. Jod, und nachdem

in der Mischung keine weitere Farbenveränderung zu bemerken war, wurde sie eine kurze Zeit im Wasserbade mit einem abwärtsstehenden Kühler erhitzt, und dann aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Uebergehende kochte der Hauptsache nach bei ungefähr 45° und stellte Jodmethyl dar. Bei weiterem Zusatze von 2 Aeq. Jod war keine besondere Veränderung zu bemerken, und es schied sich nur äufserst wenig von dem unter 100° Flüchtigen aus. Als das rückständige Product mit dem Thermometer destillirt wurde, ging es hauptsächlich bei 245° (Kochpunkt des Stanndiäthyldijodids) über, und der Haupttheil des farblosem Destillats erstarrte in der abgekühlten Vorlage krystallinisch. Beim Umkrystallisiren wurden aus demselben die characteristischen Krystalle von Stanndiäthyldijodid erhalten.

Es ist zu bemerken, dafs es überhaupt ziemlich schwer ist, reine Reactionen zwischen zinnorganischen Verbindungen und Jod zu bekommen : dieses gelingt nur, wenn jede einigermafsen bedeutende Temperaturerhöhung vermieden wird. Es gelingt auch nicht, die zinnorganischen Jodverbindungen unzersetzt zu destilliren. In allen Fällen wird hier mehr oder weniger Jodzinn gebildet, indem zugleich jedenfalls auch höher äthylirte oder methylirte Derivate entstehen. Die genannten Jodverbindungen scheinen eine grofse Neigung zu haben, sich zu den stabileren Moleculen SnJ_2, SnJ_4 und SnR_4 umzuwandeln. Darin mag vielleicht auch die Ursache davon liegen, dafs die Chemiker, wie es scheint, nicht selten, während sie mit reinen zinnorganischen jodhaltigen Verbindungen zu thun zu haben glaubten, nur Gemenge hatten.

Um nun auch die gemischte Verbindung — Stanndimethyldiäthyl — auf die andere entgegengesetzte Weise darzustellen, wurde die Reaction zwischen reinem krystallisirtem Stanndimethyldijodid und Zinkäthyl genau auf dieselbe Weise vorgenommen, wie es oben für Stanndiäthyldijodid und Zink-

methyl beschrieben ist. Das im luftverdünnten Raume überdestillirte Product stimmte in seinen äufseren Eigenschaften vollkommen mit dem oben beschriebenen überein, und die Hauptfraction desselben gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,1397 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,1769 Kohlensäure und 0,1010 Wasser.

0,1586 Grm. Substanz gaben 0,1145 Zinnoxyd, was 0,0901 Zinn entspricht.

In Procenten :

C	34,53
H	8,03
Sn	56,79.

Das spec. Gewicht der Substanz wurde = 1,2509 gefunden; der S. 160 erwähnte Quotient war = 1,116. — Die Wägungen ergaben namentlich folgende Zahlen :

Das Gefäfschen faſste bei 0° 1,3475 Grm. Wasser und enthielt bei derselben Temperatur 1,6856 Grm. Substanz. Ein anderes Gefäfschen faſste bei 0° 1,4340 Grm. Substanz und bei 100° 1,2843 Grm. Substanz.

Die Einwirkung von Jod auf das Stanndimethyldiäthyl, welches aus Stanndimethyldijodid und Zinnäthyl bereitet war, wurde genau in der oben beschriebenen Weise ausgeführt und die Resultate waren dieselben : es schied sich Jodmethyl aus, und es wurden reine Krystalle von Stanndiäthyldijodid erhalten. In beiden Fällen wird also durch Jod das Methyl aus dem Molecul eliminirt, ungeachtet dessen, dafs in dem einen Falle zuerst dieses Radical, in dem anderen Falle aber zuerst das Aethyl in das Molecul eingeführt worden war.

Für das oben erwähnte Stanndiäthyl*mono*jodid wäre die verdoppelte Molecularformel $(Sn_2)^{VI}\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_4\\J_2\end{matrix}\right.$ jedenfalls die wahrscheinlichste; die Existenz dieses Körpers schien aber

noch ziemlich problematisch zu sein, da die Angaben von Frankland und die von Cahours u. Riche über seine Eigenschaften wenig übereinstimmen. — Alles dieses veranlafste mich zur Anstellung eines Versuchs, zu dem ich als Material das von den beschriebenen Untersuchungen noch gebliebene Stanndimethyldiäthyl benutzt habe. — 2 Mol. dieser letzteren Substanz wurden vorsichtig zuerst unter Abkühlung mit 6 Aeq. Jod bearbeitet und das Product im luftverdünnten Raume destillirt. Ich hoffte auf diese Weise das Stanndiäthylmonojodid im reineren Zustande zu erhalten und seine selbstständige Natur durch die Analyse verschiedener Fractionen festzustellen. Als jedoch ein nur sehr unbedeutender Theil des Products übergegangen war, fing das Destillat an krystallinisch zu erstarren, und dem Aussehen nach waren die Krystalle nichts anderes als Stanndiäthyldijodid. Demnach scheint der Körper $(Sn_2)\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_4\\J_2\end{matrix}\right.$, wenn derselbe wirklich existirt, auch im luftverdünnten Raume nicht unzersetzt destillirt werden zu können.

Kasan, den $\frac{29.\text{ März}}{10.\text{ April}}$ 1867.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Siebente Abhandlung.

Ueber Para-Nitrotoluylsäure und deren Derivate;

von *F. Beilstein* und *U. Kreusler.*

Kocht man längere Zeit *Toluol* mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich bekanntlich die mit der Nitrobenzoë-

säure isomere *Para-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure)*. Letztere ist ein directes Oxydationsproduct des *Nitrotoluols* *), und aus der Entstehung derselben ergiebt sich die interessante Thatsache, dafs die Homologen des Benzols isomere Producte liefern, je nachdem man sie erst nitrirt und dann oxydirt, oder umgekehrt erst oxydirt und dann nitrirt. Da beim Nitriren der Homologen des Benzols nur der Wasserstoff des aromatischen Kerns (des Benzolrestes) gegen die Nitrogruppe ausgetauscht wird, dieser Wasserstoff aber durch den successiven Eintritt von Methyl vermindert wird, so bietet die Oxydation der Nitroderivate der höheren Homologen des Benzols ein besonderes Interesse dar. Es leuchtet ein, dafs, je nachdem die Isomerie der entstehenden Oxydationsproducte verschwindet oder bestehen bleibt, wichtige Aufschlüsse gewonnen werden über die Natur des Wasserstoffs im Benzol und die Art seiner Vertretung durch die Nitrogruppe. Wie die folgenden Beobachtungen zeigen, weicht das Nitroxylol in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel nicht vom Nitrotoluol ab. Auch hier entsteht eine mit der Nitrotoluylsäure isomere *Para-Nitrotoluylsäure*, die in ihrem Verhalten eine grofse Analogie mit der homologen Para-Nitrobenzoësäure zeigt. Hr. Dr. G. Deumelandt **) hat sich, auf unsere Veranlassung, zuerst mit der Darstellung der Para-Nitrotoluylsäure beschäftigt. Die Versuche wurden durch die frühe Abreise des Dr. Deumelandt unterbrochen. Seine Beobachtungen gaben uns indessen einige werthvolle Fingerzeige an die Hand, die uns um so wichtiger waren, als Hr. Dr. Deumelandt so gefällig war, uns seine Präparate zur weiteren Untersuchung zu überlassen.

---

*) Vgl. W. Dammann, diese Annalen CXXXIX, 335.

**) Vgl. dessen Inaugural-Dissertation, Göttingen, 1865, S. 21 u. 24.

Es war im Voraus einzusehen, dafs die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Xylol zu einer verwickelteren Reaction Veranlassung geben würde, als diefs beim Toluol der Fall ist. Da die Salpetersäure nicht blofs nitrirend, sondern auch oxydirend einwirkt, im Xylol aber *zweimal* Methyl in *Carboxyl* (CHO_2) übergeführt werden kann, so ist hiermit die Möglichkeit zur Entstehung von sechs verschiedenen Säuren gegeben. Einmal wirkt die Salpetersäure nur oxydirend ein, und dann entstehen durch die successive Oxydation der beiden Methylgruppen 1) *Toluylsäure* und 2) *Terephtalsäure.* Die Toluylsäure wird aber durch die rauchende Salpetersäure leicht nitrirt und geht in 3) *Nitrotoluylsäure* über. Andererseits wirkt aber die rauchende Salpetersäure erst nitrirend und dann oxydirend ein, wodurch 4) *Para-Nitrotoluylsäure,* das Oxydationsproduct des Nitroxylols, entsteht. Da endlich Nitrotoluylsäure und Para-Nitrotoluylsäure noch einmal Methyl enthalten, so können aus diesen beiden Säuren durch eine weitere Oxydation 5) *Nitroterephtalsäure* und 6) *Para-Nitroterephtalsäure* entstehen, ganz wie Toluylsäure durch weitere Oxydation in Terephtalsäure übergeht. Es ist uns in der That gelungen, in dem Oxydationsproduct des Xylols durch rauchende Salpetersäure das Vorhandensein der vier erstgenannten Säuren nachzuweisen.

Kocht man Xylol 6 bis 8 Stunden lang mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich eine ansehnliche Menge eines Säuregemisches. Die Einwirkung der Salpetersäure darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da die Menge der gebildeten Säuren hierdurch eher vermindert als vermehrt zu werden scheint. Man giefst die Flüssigkeit in Wasser, filtrirt die gefällte Säure ab und entzieht dem gebildeten Nitroxylol durch Schütteln mit Ammoniak alle noch darin gelöste Säure. Das erhaltene Säuregemisch wurde an Kalk gebunden und die Kalksalze der fractionirten Krystallisation unterworfen.

Schon eine oberflächliche Untersuchung der verschiedenen Krystallisationen zeigte, dafs man es mit mehreren Säuren zu thun hat. Eine Trennung derselben durch fractionirtes Krystallisiren der Kalksalze gelang nicht.

Wurde das rohe Säuregemisch mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, so lösten sich sämmtliche Nitro- als Amidosäuren auf und es blieb fast reine *Toluylsäure*, neben einer geringen Menge *Terephtalsäure* zurück. Eine annähernde Trennung des Säuregemisches wurde endlich durch Darstellung der Barytsalze ermöglicht. Die ersten Anschüsse der Barytsalze enthielten wesentlich *Nitrotoluylsäure*, hierauf folgte *Para-Nitrotoluylsäure*, *Toluylsäure* und geringe Mengen *Terephtalsäure*. Die *Para-Nitrotoluylsäure* schien aber in dem Säuregemenge in relativ geringer Menge vorhanden zu sein, und wir waren daher genöthigt, uns nach einer zweckmäfsigeren Methode der Darstellung dieser Säure umzusehen. Um von vornherein die Bildung der oben erwähnten, theoretisch möglichen Säuren auszuschliefsen, wählten wir die directe Oxydation des *Nitroxylols*. Um aber die Oxydation nicht auch auf die zweite Methylgrupqe im Xylol auszudehnen, begannen wir mit der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Nitroxylol.

Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, wirkte selbst nach dreitägigem Sieden nur äufserst wenig auf Nitroxylol ein. Nicht günstiger gestalteten sich die Verhältnisse, als wir rohe Salpetersäure mit Nitroxylol kochten. Letzteres ging dabei zum grofsen Theil in Dinitroxylol über, aber die Ausbeute an Säure war eine sehr geringe. Es blieb uns daher nichts übrig, als Chromsäure auf Nitroxylol einwirken zu lassen, und hier führten die Versuche sehr bald zum gewünschten Ziele.

Schon vor längerer Zeit hatte Hr. Th. Neimcke eine gröfsere Menge Toluylsäure bereitet, durch Oxydation von

Xylol mit Salpetersäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war. Da die Einwirkung stets längere Zeit fortgesetzt war, so hatte sich gleichzeitig eine ansehnliche Menge einer Nitrosäure gebildet, die wir Anfangs für Nitrotoluylsäure hielten, die sich aber später als aus *Para-Nitrotoluylsäure* bestehend erwies. Die Bildung dieser Säure bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure erscheint um so auffallender, da Nitroxylol für sich, wie oben erwähnt, selbst von concentrirter Salpetersäure nur langsam angegriffen wird.

1) Darstellung des Nitroxylols.

Ehe wir zur Beschreibung der bequemsten Art, Para-Nitrotoluylsäure zu bereiten, übergehen, wollen wir einige Worte über die Darstellung des *Nitroxylols* anführen. Die Darstellung des letzteren ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Beim Nitriren des Xylols bilden sich stets grofse Mengen der höheren Nitroderivate, und das Rectificiren des rohen Nitroxylols erfordert deshalb einige Vorsicht, da sonst gegen das Ende der Destillation Explosionen einzutreten pflegen. Um dem letzteren Uebelstande vorzubeugen, destillirt man das Rohproduct bei einer nicht zu hohen Temperatur aus dem Oelbade, indem man gleichzeitig einen Strom trockener Kohlensäure durch die Retorte leitet; zweckmäfsiger verfährt man aber auf folgende Weise.

Das nur durch wiederholtes Rectificiren gereinigte Xylol wird unter guter Abkühlung in einem sehr geräumigen Kolben tropfenweise mit rauchender Salpetersäure übergossen. Man setzt nur so lange Salpetersäure hinzu, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit im Wasser vollständig untersinkt. Es werden dazu etwa 2 Thl. höchst concentrirter Salpetersäure auf 1 Theil Nitroxylol erfordert. Man gieſst dann Alles in Wasser, hebt das schwere Oel nach einigem Waschen ab und destillirt es in einer kupfernen Destillirblase

mit einer grofsen Menge Wasser. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich sehr leicht Nitroxylol und das unangegriffen gebliebene Xylol, während vom Dinitroxylol nur sehr geringe Mengen übergehen. Aus dem Destillat läfst sich nun durch Rectificiren sehr leicht und gefahrlos reines Nitroxylol gewinnen. Man kann die letztere Operation etwas abkürzen, wenn man das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe Nitroxylol getrennt auffängt. Erst geht nämlich nur Xylol über, und die obigen Tropfen des Destillats schwimmen auf dem Wasser; sobald dieselben aber im Wasser untersinken, wechselt man die Vorlage. Das beim Nitriren des Xylols sich stets bildende Dinitroxylol geht bei allen Rectificationen des Nitroxylols verloren.

Um die Bildung der höheren Nitroderivate zu vermeiden, haben wir rohe Salpetersäure auf Xylol einwirken lassen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt auch schon mit dieser Salpetersäure eine stürmische Reaction ein. Es bildet sich viel Nitroxylol, zugleich wird aber dabei auch ein ansehnlicher Theil des Xylols oxydirt. Wir finden es daher vortheilhafter, höchst concentrirte Salpetersäure in der Kälte auf Xylol einwirken zu lassen, mit dem Zusatz der Säure aber, in der oben geschilderten Weise, vorsichtig zu verfahren.

2) *Darstellung der Para-Nitrotoluylsäure.*

Man vertheilt in mehreren Kolben, die mit langen Kühlröhren versehen sind, ein Gemenge von 20 Grm. Nitroxylol, 40 Grm. doppelt-chromsaurem Kalium und 55 Grm. Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist. Man sucht die Einwirkung so schnell als möglich zu Ende zu bringen und läfst dieselbe in keinem Falle länger als 6 bis 8 Stunden dauern. Ein längeres Erhitzen hat meistens zur Folge, dafs sich die Ausbeute an gebildeter Säure

verringert. Man filtrirt dann die Chromalaunlösung ab und destillirt die unlösliche, zähe, grüne Masse mit überschüssiger Sodalösung in einer kupfernen Blase. Dadurch wird nicht nur ein vollständigeres Ausziehen der gebildeten Nitrotoluylsäure bewirkt, sondern man gewinnt auch die ansehnliche Menge des unangegriffen gebliebenen Nitroxylols wieder. Die Sodalösung wird dann mit Salzsäure gefällt, die gefällte Säure in dünner Kalkmilch gelöst und aus der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure gefällt. Man wiederholt die letztere Operation noch ein- oder zweimal, bis die gefällte Säure den constanten Schmelzpunkt von 211° zeigt. Auf diese Weise wird eine kleine Menge einer flüchtigen Säure entfernt, welche die rohe p-Nitrotoluylsäure stets begleitet. Die eben angeführte Reinigungsmethode der rohen Säure ist viel bequemer und rascher ausführbar, als das Umkrystallisiren aus Wasser, was überhaupt bei gröfseren Mengen Material wegen der äufserst geringen Löslichkeit der p-Nitrotoluylsäure kaum ausführbar ist.

3) Para-Nitrotoluylsäure.

Die p-Nitrotoluylsäure wird aus den Lösungen ihrer Salze in der Kälte als ein voluminöser flockiger Niederschlag erhalten. Aus heifsen Lösungen fällt sie als ein weifses lockeres krystallinisches Pulver nieder. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und auch in siedendem Wasser löst sie sich nur äufserst wenig. Sie kann daher aus Wasser nicht in grofsen Krystallen erhalten werden. Die reine Säure schmilzt bei 211°. Zwischen Uhrgläsern erhitzt sublimirt sie leicht und ohne Rückstand zu hinterlassen in irisirenden Blättchen; bei langsamer Sublimation erhält man lange glänzende Nadeln.

1) 0,248 Grm. gaben 0,4809 CO_2 und 0,0915 H_2O.

2) 0,2656 Grm. gaben 18 CC. Stickstoff bei 12° und 763,4 MM.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_8	96	53,0	52,9	—
H_7	7	3,9	4,1	—
N	14	7,8	—	8,1
O_4	64	35,3	—	—
	181	100,0.		

Die p-Nitrotoluylsäure unterscheidet sich von der isomeren Nitrotoluylsäure genau in derselben Weise, wie die p-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure) von der isomeren Nitrobenzoësäure. Auch die p-Nitrotoluylsäure zeigt einen höheren Schmelzpunkt wie Nitrotoluylsäure (191°), sie ist ebenfalls in Wasser bedeutend weniger löslich wie letztere. Während Nitrotoluylsäure aus Wasser leicht in grofsen schönen Krystallen erhalten werden kann, scheidet sich die p-Nitrotoluylsäure aus der wässerigen Lösung stets als ein feines weifses Pulver ab. Endlich ist auch das p-nitrotoluylsaure Baryum viel leichter in Wasser löslich, als das nitrotoluylsaure Baryum.

Wie bereits angeführt ist die rohe p-Nitrotoluylsäure durch eine kleine Menge einer flüchtigen (also nitrofreien) und kohlenstoffreicheren Säure verunreinigt. Um einen Einblick in die Natur des directen Oxydationsproductes des Nitroxylols zu gewinnen, wurde die rohe Säure an Baryt gebunden und die Barytsalze der fractionirten Krystallisation unterworfen; aus dem löslichsten Antheile wurde eine bei 198° schmelzende Säure (A) gewonnen; die Säure aus dem weniger löslichen Baryumsalz wurde aus Wasser umkrystallisirt und hierbei ein schwerlöslicher Antheil (B) mit dem Schmelzpunkt 165° und aus dem Filtrat hiervon eine leichter lösliche Säure (C) vom Schmelzpunkte 145° gewonnen.

1) Säure A : 0,220 Grm. lieferten 0,4296 CO_2 und 0,0884 H_2O.

2) Säure B : 0,2082 Grm. lieferten 0,4115 CO_2 und 0,0806 H_2O.

3) Säure C : 0,2787 Grm. lieferten 0,5662 CO_2 und 0,1110 H_2O.

p-Nitrotoluylsäure		A	B	C
	Schmelzp. 211°	Schmelzp. 198°	Schmelzp. 165°	Schmelzp. 145°
C	53,0	53,2	53,9	55,4
H	3,9	4,5	4,3	4,4.

Diese Zahlen zeigen deutlich, dafs die rohe p-Nitrotoluylsäure durch eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren Säure verunreinigt ist, welche den Schmelzpunkt bedeutend herabdrückt. Um diese Beimengung direct nachzuweisen, unterwarfen wir die Mutterlaugen von der Reinigung der p-Nitrotoluylsäure der Destillation. Die Destillate wurden mit Soda übersättigt, die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Wir erhielten einen sehr geringen Niederschlag, der in seinem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit *Benzoësäure* zeigte. Diese Säure scheint ein directes Oxydationsproduct der p-Nitrotoluylsäure zu sein. Denn als wir reine, bei 211° schmelzende p-Nitrotoluylsäure mit dem Chromsäuregemisch einen Tag lang kochten, beobachteten wir ebenfalls die Bildung einer kleinen Menge eines benzoësäureähnlichen Productes. Der Schmelzpunkt der reinen p-Nitrotoluylsäure war durch die Oxydation um einige Grade erniedrigt worden. Aus den Mutterlaugen, vom Reinigen dieser Säuren, konnten wir wieder eine kleine Menge einer Säure gewinnen, die sich wie Benzoësäure verhielt. Gleichzeitig hatte sich bei der Oxydation der p-Nitrotoluylsäure eine grofse Menge Kohlensäure entwickelt.

Aus obigen Versuchen ergiebt sich unzweifelhaft, dafs die Einwirkung der Chromsäure auf Nitroxylol auf *eine* Methylgruppe beschränkt bleibt. Obgleich Toluylsäure durch Chromsäure mit der gröfsten Leichtigkeit in Terephtalsäure übergeht, widersteht die p-Nitrotoluylsäure dieser Einwirkung sehr kräftig. Nur ein kleiner Theil dieser Säure wird durch das anhaltende Behandeln mit Chromsäure vollständig verbrannt, wobei gleichzeitig in Folge eines tieferen Zerfallens der p-Nitrotoluylsäure eine Spur Benzoësäure (?) gebildet

wird. In keinem Falle wird auch das zweite Methyl des Nitroxylols angegriffen. Die Bildung einer Säure von der Formel der Nitro-Terephtalsäure haben wir nicht beobachtet. Offenbar bewirkt der Eintritt negativer Elemente oder Radicale in den Kohlenwasserstoff, dafs derselbe widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel wird. Aehnliche Erscheinungen finden sich häufig. So wird das *Dinitrotoluol* von Chromsäure nur äufserst wenig angegriffen, während *Nitrotoluol* dadurch leicht in p-Nitrobenzoësäure übergeht. Im *Xylol* werden beide Methylgruppen leicht oxydirt, Aber *Nitroxylol* und *Chlorxylol* liefern mit Chromsäure nur *p-Nitro-* und *p-Chlortoluylsäure*, und *Trichlor-Xylol* widersteht, nach den Versuchen des Hrn. Vollrath, der Einwirkung der Chromsäure auf das vollständigste.

4) *Para-nitrotoluylsaure Salze.*

Das *Ammoniumsalz*, $C_8H_6NO_4(NH_4) + 2H_2O$, wurde durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der p-Nitrotoluylsäure über Schwefelsäure als eine strahlig-krystallinische Masse erhalten. Das Salz ist in Wasser äufserst leicht löslich.

1) 0,8773 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,1357 H_2O.

2) 0,227 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,4035 CO_2 und 0,108 H_2O.

	Berechnet			Gefunden
$2H_2O$		15,5	pC. H_2O	15,4
C_8	96	48,48		48,5
H_{10}	10	5,06		5,3
N_2	28	14,14		—
O_4	64	32,32		—
	198	100,00.		

Das *Natriumsalz* konnte bei der kleinen Menge Material nicht in Krystallen erhalten werden. Es ist in Wasser äufserst leicht löslich und effloreseirt beim Verdunsten sehr stark.

Das *Magnesiumsalz*, $2(C_8H_6NO_4)Mg + 7H_2O$, durch directes Neutralisiren der Säure mit Magnesia erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung efflorescirt stark. Das Salz verwittert leicht und verliert schon über Schwefelsäure alles Krystallwasser.

1) 0,4811 Grm. verloren über Schwefelsäure und dann bei 130° 0,1221 H_2O.
2) 0,359 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,105 $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden
$7H_2O$	24,7 pC. H_2O	25,4
$2(C_8H_6NO_4)Mg$	6,3 pC. Mg	6,3.

Das *Baryumsalz*, $2(C_8H_6NO_4)Ba + 4H_2O$, wurde beim Verdunsten über Schwefelsäure als ein Aggregat feiner, in einander verfilzter, seideglänzender Nadeln erhalten. Es verwittert etwas an der Luft und ist in Wasser sehr leicht löslich.

1) 0,521 Grm. verloren über Schwefelsäure und dann bei 160° 0,070 H_2O.
2) 0,272 Grm. verloren ebenso 0,037 H_2O.
3) 0,451 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2065 $BaSO_4$.
4) 0,235 Grm. gaben ebenso 0,1088 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		1)	2)
$4H_2O$	12,6 pC. H_2O	13,4	13,6
		3)	4)
$2(C_8H_6NO_4)Ba$	27,6 pC. Ba	26,9	27,2.

Das *Calciumsalz*, $2(C_8H_6NO_4)Ca + 2H_2O$, wurde beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in zu Sternen vereinigten langen glänzenden gelblichen Prismen erhalten. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich.

1) 0,5055 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0,0407 H_2O.
2) 0,4648 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0643 Grm. CaO.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	8,3 pC.	8,1
$2(C_8H_6NO_4)Ca$	10,0 pC. Ca	9,9.

Das *Bleisalz* bildet einen voluminösen, käsigen, das *Silbersalz* einen durchscheinend gelatinösen Niederschlag. Beide lösen sich etwas in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung.

Para-Nitrotoluylsäure-Aethyläther bildet sich leicht, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas sättigt. Nach dem Digeriren und Fällen mit Wasser wurde derselbe aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2599 Grm. gaben 0,5030 CO_2 und 0,116 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	57,4	57,2
H_{11}	11	5,3	5,4
N	14	6,7	—
O_4	64	30,6	—
	209	100,0.	

Der p-Nitrotoluylsäureäther bildet farblose seideglänzende geruchlose *) Nadeln, die sich in kaltem Alkohol wenig, sehr leicht dagegen in heifsem Alkohol lösen. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man gröfsere, schön ausgebildete Prismen. Der Aether schmilzt bei 55° und ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig.

5) *Para-Nitrotoluylsäure-Amid und Nitril.*

Das *Amid* bildet sich leicht bei der Einwirkung des Chlorids auf Ammoniak. Man mischt 4 Theile p-Nitrotoluylsäure mit 5 Theilen PCl_5, erwärmt gelinde und destillirt nach Beendigung der lebhaften Reaction das unter 130° Siedende ab. Man gielst dann den Retorteninhalt in kleinen Portionen in concentrirtes, gut abgekühltes Ammoniak. Man bringt nach 24 Stunden die Masse auf ein Filter, wascht durch

*) Auch der Aether der homologen p-Nitrobenzoësäure ist geruchlos, während Nitrobenzoëäther obstartig riecht.

kaltes Wasser die gebildeten Ammoniaksalze weg und krystallisirt das Amid aus siedendem Wasser um. Der Körper verliert bei 120° Nichts an Gewicht.

0,2348 Grm. gaben 0,4597 CO_2 und 0,104 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	53,3	53,4
H_8	8	4,4	4,9
N_2	28	15,6	—
O_3	48	26,7	—
	180	100,0.	

Das *p-Nitrotoluylsäure-Amid* scheidet sich beim Erkalten einer heifsen wässerigen Lösung in fast farblosen, lebhaft perlmutterglänzenden Blättchen ab; bei sehr langsamer Abkühlung bilden sich ausgebildete Prismen. Das Amid schmilzt bei 151°, es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heifsem etwas leichter.

Brom wirkt auf das Amid sehr lebhaft ein. Nach längerem Erhitzen damit wurde die Masse mit Kalilauge behandelt. Dadurch löste sich die Hauptmenge auf und wurde aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt. Der in Kalilauge unlösliche Rückstand krystallisirt aus Wasser in schönen gelben Nadeln.

Para-Nitrotoluylsäure-Nitril, $N(C_8H_6[NO_2])$, bildet sich, wenn man 3 Theile p-Nitrotoluylsäure-Amid mit 4 Theilen PCl_5 erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Phosphor-Oxychlorids digerirt man den Retorteninhalt mit Natronlauge und filtrirt dann das ungelöste Nitril ab. Man reinigt den Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser.

0,2186 Grm. gaben 0,4746 CO_2 und 0,0805 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	59,3	59,2
H_6	6	3,7	4,1
N_2	28	17,3	—
O_2	32	19,7	—
	162	100,0.	

p-Nitrotoluylsäure-Nitril scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung als ein Haufwerk kleiner weifser, stark glänzender Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisirt das Nitril häufig in langen dünnen Prismen. Es schmilzt bei 80°. Das Nitril ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in siedendem nur wenig löslich. Es schmilzt unter Wasser und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Die trockene Verbindung ist geruchlos. Durch Kochen mit Alkalien zerfällt das Nitril in Ammoniak und p-Nitrotoluylsäure.

Ein eigenthümliches Verhalten scheint das Nitril gegen Reductionsmittel zu zeigen. Der Theorie nach sollte hierbei das Nitril der Amidosäure entstehen :

$$N.C_8H_6(NO_2) + 6H = N.C_8H_6(NH_2) + 2H_2O \text{ und}$$
$$N.C_8H_6(NH_2) + 2H_2O = C_8H_7(NH_2)O_2 + NH_3.$$

Die Reaction scheint aber in anderem Sinne zu verlaufen. Eine alkoholische Lösung von p-Nitrotoluylsäure-Nitril wurde mit Ammoniakgas und hierauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach längerem Digeriren wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Der Rückstand löste sich in siedendem Wasser schwer, leicht aber in Salzsäure und wurde durch Ammoniak aus dieser Lösung gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wurde der Körper gereinigt.

0,1452 Grm. gaben 0,337 CO_2 und 0,088 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	64,0	63,3
H_{10}	10	6,7	6,7
N_2	28	18,7	—
O	16	10,6	—
	150	100,0.	

Demnach käme dem Körper die Formel $C_8H_{10}N_2O$ zu, d. h. er ist isomer mit p-Amidotoluylsäure-Amid. Seine Entstehung erklärt sich aus der Gleichung :

$$C_8H_6(NO_2)N + 6H = C_8H_{10}N_2O + H_2O.$$

Der Körper schmilzt schon bei 90°, er hat offenbar basische Eigenschaften, da er sich leicht in Säuren löst und aus diesen Lösungen durch Ammoniak wieder gefällt wird. Die trockene Substanz ist ganz beständig, die Lösungen derselben zersetzen sich aber sehr bald unter auffallender Farbenerscheinung. Ob die Substanz vielleicht nur ein Hydrat des p-Amidotoluylsäure-Nitrils ist, oder einer neuen Reihe isomerer Verbindungen angehört, wird die Folge lehren. — Ueber das Verhalten der analogen Verbindungen in der Nitrobenzoësäure-Reihe wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.

6) Para-Amidotoluylsäure, $p\text{-}C_8H_7(NH_2)O_2$.

Ein Gemisch von 1 Thl. p-Nitrotoluylsäure, 2 Thl. Zinn und etwas rauchender Salzsäure giebt zu einer heftigen Reaction Veranlassung. Die filtrirte und nöthigenfalls etwas concentrirte Lösung scheidet grofse Krystalle von salzsaurer p-Amidotoluylsäure ab, die durch Abwaschen mit verdünnter Salzsäure leicht rein und zinnfrei erhalten werden. Man löst die Krystalle in Ammoniak und versetzt mit überschüssiger Essigsäure. Es entsteht ein voluminöser, rasch krystallinisch werdender Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser prachtvolle Nadeln von reiner p-Amidotoluylsäure liefert.

0,202 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz, wobei die lufttrockene Substanz kein Wasser verlor, gaben 0,4693 CO_2 und 0,1164 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	63,6	63,4
H_9	9	6,0	6,4
N	14	9,3	—
O_2	32	21,1	—
	151	100,0.	

Para-Amidotoluylsäure scheidet sich bei raschem Erkalten der wässerigen Lösung in langen glänzenden, fast farblosen Nadeln ab, die in der Flüssigkeit lebhaft irisiren. Bei langsamer Ausscheidung erhält man kurze dicke, anscheinend rhomboëdrische Krystalle. Die Säure schmilzt bei 167°; sie ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslich.

Es verdient bemerkt zu werden, dafs die p-Nitrotoluylsäure beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure eben so wenig ein Doppelsalz bildet von salzsaurer p-Amidotoluylsäure mit Zinnchlorür, als die p-Nitrobenzoësäure bei gleicher Behandlung. Die gewöhnliche Nitrobenzoësäure liefert bekanntlich unter denselben Umständen ein Doppelsalz von salzsaurer Amidobenzoësäure mit Zinnchlorür.

Während sich die Amidobenzoësäure, nach der Vorschrift von Griefs, viel leichter durch die Reduction mit Schwefelammonium als mit Zinn und Salzsäure bereiten läfst, ist die Anwendung des Schwefelammoniums wenig geeignet zur Darstellung der p-Amidotoluylsäure. Behandelt man eine ammoniakalische Lösung der p-Nitrotoluylsäure mit Schwefelammonium, digerirt längere Zeit und verdampft dann im Wasserbade, so wird nur wenig p-Amidotoluylsäure gebildet. Sättigt man eine Lösung der p-Nitrotoluylsäure in concentrirtem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und verdampft dann die Flüssigkeit, so bildet sich zwar mehr p-Amidotoluylsäure, immer entzieht sich aber ein Theil der p-Nitrotoluylsäure der Reduction und erschwert dadurch die Reindarstellung der p-Amidotoluylsäure. Die Anwendung des Zinns zieht übrigens in diesem Fall keinen Uebelstand nach sich, da man, wie oben angeführt, sofort das reine und zinnfreie Salz der p-Amidotoluylsäure erhält. Durch Behandeln desselben mit Ammoniak und Essigsäure erleidet man nur einen geringen Verlut, da p-Amidotoluylsäure in kaltem Wasser wenig löslich ist.

7) *Para-amidotoluylsaure Salze.*

Salzsaure p-Amidotoluylsäure, $C_8H_7(NH_2)O_2HCl$, scheidet sich unmittelbar beim Concentriren der Flüssigkeit aus, die man beim Behandeln der p-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure erhält. Durch Abwaschen mit Salzsäure oder Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man die Verbindung leicht vollkommen rein.

0,597 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,455 Grm. AgCl.

	Berechnet	Gefunden
$C_8H_9NO_2HCl$	19,0 pC. Cl	18,9.

Salzsaure p-Amidotoluylsäure bildet grofse gut ausgebildete farblose Krystalle. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, sehr schwer hingegen in verdünnter Salzsäure. Die wässerige Lösung wird daher durch concentrirte Salzsäure gefällt.

Schwefelsaure p-Amidotoluylsäure, $2\,(C_8H_9NO_2).H_2SO_4 + 2\,H_2O$, erhält man durch Behandeln der trockenen salzsauren Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Entfernung aller Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man lange farblose glänzende Prismen. Die Verbindung ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem sehr wenig löslich; sie scheidet sich daher, wenn man die Lösung der freien Säure oder ihrer leichtlöslichen Salze mit Schwefelsäure versetzt, als ein krystallinischer Niederschlag ab. Die Verbindung ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

1) 0,500 Grm. verloren bei 130° 0,0415 Wasser.

2) 0,5451 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,3177 $BaSO_4$

	Berechnet	Gefunden
$2\,H_2O$	8,3 pC.	8,3
$2\,(C_8H_9NO_2)H_2SO_4$	20,0 SO_3	20,0.

Salpetersaure p-Amidotoluylsäure, $C_8H_9NO_2.HNO_3$, wurde durch Zerlegen der salzsauren Verbindung mit Silberlösung

bereitet. Die vom Chlorsilber befreite Lösung wurde vorsichtig in einem Strome von Schwefelwasserstoff verdunstet, wobei grofse Prismen zurückblieben. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und enthält kein Krystallwasser.

0,240 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,3920 CO_2 und 0,106 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	44,8	44,6
H_{10}	10	4,7	4,9
N_2	28	13,1	—
O_5	80	37,4	—
	214	100,0.	

p-Amidotoluylsaures Baryum, $2(C_8H_8NO_2)Ba + 10\,H_2O$. — Die schwefelsaure Verbindung wurde mit überschüssigem kohlensaurem Baryum gekocht. Beim langsamen Verdunsten der filtrirten Lösung über Schwefelsäure schieden sich grofse, vollkommen durchsichtige, scharf ausgebildete Tafeln aus. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert über Schwefelsäure $8\,H_2O$. Die letzten zwei Molecule H_2O entweichen erst bei 100°.

0,305 Grm. verloren 0,0876 H_2O und gaben 0,1155 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$10\,H_2O$	29,2 pC.	28,8
$2(C_8H_8NO_2)Ba$	31,4 pC. Ba	31,2.

Um *p-amidotoluylsaures Aethyl* darzustellen, wurde p-Nitrotoluylsäureäther mit Zinn und concentrirter Salzsäure erhitzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schieden sich weifse Krystalle aus, die leicht als *salzsaure p-Amidotoluylsäure* erkannt wurden.

0,2968 Grm. gaben 0,2262 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
$C_8H_9NO_2HCl$	19,0 Cl	18,9.

Offenbar war also durch die Wirkung der concentrirten Salzsäure der gebildete p-Amidotoluylsäureäther zerlegt worden.

Para-Amidotoluylsäure-Amid, $N\left\{\begin{matrix}C_8H_6(NH_2)O \\ H_2\end{matrix}\right. + H_2O$. —

Man löst das Amid der p-Nitrotoluylsäure in der geringsten Menge siedenden Wassers, fügt überschüssiges Schwefelammonium hinzu, kocht einige Zeit und verdampft dann zur Trockne. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Man erhält so grofsere Krystalle, die Krystallwasser enthalten.

0,552 Grm. verloren bei 115° 0,058 H_2O.

0,2226 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,516 CO_2 und 0,1394 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	64,0	63,2
H_{10}	10	6,7	6,9
N_2	28	18,7	—
O	16	10,6	—
	150	100,0.	
$C_8H_{10}N_2O + H_2O$		10,7 pC. H_2O	10,5.

Das Amid ist nur in ganz kaltem Wasser wenig löslich, schon in lauwarmem ist es reichlich löslich. Aus der heifs gesättigten Lösung scheidet es sich stets flüssig ab und erstarrt erst nach einiger Zeit. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 115°. Durch Kochen mit Kali zerfällt das Amid in Ammoniak und p-Amidotoluylsäure.

8) *Para-Diazoamidotoluylsäure, p-Chlortoluylsäure, p-Oxytoluylsäure.*

Para-Diazoamidotoluylsäure. — Eine alkoholische Lösung von p-Amidotoluylsäure scheidet auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure einen orangegelben Niederschlag ab. Derselbe ist wahrscheinlich *p-Diazoamidotoluylsäure*. Kocht man ihn mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich unter Entwickelung von Stickgas ein röthlicher Körper, der, durch Papier sublimirt, leicht in blendend

weifsen Krystallen erhalten werden kann. Diese Krystalle sind *p-Chlortoluylsäure*, während das Filtrat davon p-Amidotoluylsäure enthält.

0,1174 Grm. der bei 120° getrockneten Säure gaben 0,096 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
$C_8H_7ClO_2$	20,8 pC. Cl	20,2.

p-Chlortoluylsäure, $C_8H_7ClO_2$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Die Säure schmilzt bei 203°. Sie ist identisch mit der Säure, welche Hr. Vollrath durch Oxydation des Chlorxylols $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ mit Chromsäure erhalten hat.

p-Oxytoluylsäure, $C_8H_8O_3$. — Die Oxysäuren lassen sich aus den Amidosäuren am Leichtesten nach dem Verfahren von Griefs darstellen, durch Kochen der Diazosäuren mit Wasser. In die concentrirte, gut abgekühlte Lösung der salpetersauren p-Amidotoluylsäure wurde ein langsamer Strom von salpetriger Säure geleitet. Der gebildete Niederschlag von salpetersaurer p-Diazotoluylsäure vermehrte sich noch nach einigem Stehen. Er wurde abfiltrirt, in eine grofse Menge siedenden Wassers eingetragen und die Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Ammoniak stark eingeengt. Durch Salpetersäure wurde die gebildete *p-Oxytoluylsäure* gefällt. Die kleine Menge der erhaltenen Substanz erlaubte keine eingehenden Reinigungsversuche. Unser Product war noch mit einer kleinen Menge einer Nitrosäure verunreinigt.

0,242 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,4875 CO_2 und 0,1049 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	63,1	62,1
H_8	8	5,3	5,3
O_3	48	31,6	—
	152	100,0.	

Wir erhielten die p-Oxytoluylsäure in Gestalt kleiner gelblicher Prismen. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer,

in heifsem leicht löslich. Sie scheint ein Molecul Krystallwasser zu enthalten. Das *Bleisalz* ist in Wasser wenig löslich.

p-Nitro-Oxytoluylsäure, $C_8H_7(NO_2)O_3$. — Das Filtrat von der Darstellung der salpetersauren p-Diazotoluylsäure blieb nach nochmaligem Einleiten von salpetriger Säure längere Zeit sich selbst überlassen. Es schied sich daraus eine reichliche Krystallisation von röthlicher Farbe ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir daraus ein aus sehr feinen Nadeln bestehendes gelbliches Krystallpulver, welches unter dem Mikroscop viel Aehnlichkeit mit Salpeterkrystallen zeigte. Der Körper ist wohl *p-Nitro-Oxytoluylsäure.*

0,2346 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0,4167 CO_2 und 0,0807 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	48,7	48,4
H_7	7	3,6	3,8
N	14	7,1	—
O_5	80	40,6	—
	197	100,0.	

Dinitro-Cressol, $C_7H_6(NO_2)_2O$ (?). — Wie oben angegeben, hatten wir die p-Oxytoluylsäure erhalten durch Fällen der stark eingeengten ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure. Um eine weitere Menge der Oxysäure zu erhalten, wurde die Mutterlauge eingedampft. Es trat hierbei eine lebhafte Gasentwickelung ein, und es schieden sich rasch gelbe Krystalle ab. Diese Krystalle lösten sich nicht in kaltem Wasser, wenig in siedendem, wobei sie schmolzen und sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen schienen. Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz schmolz bei 85°.

0,129 Grm. gaben 0,2016 CO_2 und 0,0405 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	42,4	42,6
H_6	6	3,1	3,5
N_2	28	14,1	—
O_5	80	40,4	—
	198	100,0.	

Nach L. Duclos (diese Annalen CIX, 141) ist übrigens das Dinitro-Cressol eine Flüssigkeit.

Zur Kenntnifs der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2};

von *Carl Schorlemmer.*

II.

1) *Di-Isopropyl*, C_6H_{14}.

Isopropyljodid wird von Natrium weder in der Kälte noch beim Erwärmen merkbar angegriffen; setzt man aber reinen, wasser- und alkoholfreien Aether zu, so tritt sehr bald eine Reaction ein und das Jodid wird unter Erwärmung und reichlicher Gasentwickelung zersetzt. Die Producte dieser Reaction sind: 1) *Propylen*, aus welchem Propylenbromid (Siedepunkt 145°) erhalten wurde, indem man die Gase durch Brom leitete; 2) ein *gasförmiger Kohlenwasserstoff*, welcher nicht von Brom absorbirt wird und welcher mit leuchtender Flamme brennt, wahrscheinlich Propylwasserstoff; und 3) ein *flüssiger Kohlenwasserstoff*, welcher seiner Bildung und Zusammensetzung nach als Di-Isopropyl C_6H_{14} betrachtet werden mufs.

Die beste Ausbeute erhielt ich dadurch, dafs ich einen Kolben zur Hälfte mit Isopropyljodid füllte, die nöthige Menge

Natrium hinzusetzte, darauf eine Schichte reinen Aethers gofs, und den Kolben mit dem unteren Ende einer Kühlröhre verband. Wo die beiden Flüssigkeitsschichten sich berühren, tritt bald eine lebhafte Reaction ein, und die entweichenden Gase führen den gröfsten Theil des Aethers mit sich fort. Die Zersetzung geht gewöhnlich ruhig zu Ende; zuweilen aber hört dieselbe nach kurzer Zeit auf, und es ist dann nöthig gelinde zu erwärmen, so lange noch Gase entweichen. Man destillirt dann die zurückbleibende Flüssigkeit im Oelbade ab, und entfernt aus dem Destillate Aether und unzersetztes Jodid durch fractionirte Destillation. Das, was zwischen 50 und 70° übergeht, besteht hauptsächlich aus Di-Isopropyl, enthält aber aufserdem noch Aether, Isopropyljodid, und wenn das letztere nicht frei von Allyljodid war, auch Diallyl. Um diese Beimischungen zu entfernen, schüttelt man die Flüssigkeit wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure, so lange noch Erwärmung eintritt, rectificirt und behandelt das Destillat mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange als sich noch Jod ausscheidet. Die gewaschene und getrocknete Flüssigkeit wird sodann über Kalium destillirt und so reines Di-Isopropyl erhalten. Dasselbe ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 58° siedet; der schwach ätherische Geruch desselben ist nicht von dem des Hexylwasserstoffs zu unterscheiden. Das specifische Gewicht wurde gefunden :

bei 10° = 0,6769
„ 17°,5 = 0,6701
„ 29° = 0,6569.

0,2390 Grm. Substanz gaben 0,7315 Kohlensäure u. 0,3525 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	83,72	83,5
H_{14}	14	16,28	16,4
	86	100,00	99,9.

Di-Isopropyl ist verschieden von allen bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen, welche die Formel C_6H_{14} haben; die allgemein für Isopropyl angenommene Formel ist $C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\end{cases}$, und man kann daher die Constitution des Di-Isopropyls durch die Formel $C_2\begin{cases}\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\end{cases}\\\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\end{cases}\end{cases}$ wiedergeben und dasselbe als Aethylwasserstoff betrachten, in welchem 4 Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzt sind. Es wäre nach der von Hofmann vorgeschlagenen Nomenclatur *) als Tetramethyläthan zu bezeichnen.

Von Chlor wird dieser Kohlenwasserstoff in der Kälte leicht angegriffen, und man kann, wenn man den Chlorstrom nach einiger Zeit unterbricht, die nicht angegriffene Flüssigkeit abdestillirt und dieselbe wiederholt mit Chlor behandelt, sich leicht gröfsere Mengen des Chlorids $C_6H_{13}Cl$ verschaffen. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 122° siedet und im Geruch die gröfste Aehnlichkeit mit Hexylchlorid aus Hexylwasserstoff hat; das letztere Chlorid siedet nach meinen Bestimmungen bei 125°. Die Bestimmung des spec. Gewichts des aus Di-Isopropyl erhaltenen Chlorids ergab folgende Werthe :

bei 14° = 0,8943
„ 22° = 0,8874
„ 34° = 0,8759.

0,3780 Grm. Substanz gaben 0,4505 Silberchlorid u. 0,0023 Silber.

Berechnet für $C_6H_{13}Cl$	Gefunden
29,46 pC. Cl	29,7 pC. Cl.

Löst man Jod in Di-Isopropyl auf und leitet dann Chlor ein, so bildet sich keine Spur des Monochlorids; destillirt

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1865, S. 413.

man die Flüssigkeit, nachdem die Einwirkung des Chlors kurze Zeit angedauert hat, so sublimirt, sobald der nicht angegriffene Kohlenwasserstoff übergegangen ist, ein fester Körper in kleinen weifsen Krystallen; neben demselben chlor- und jodhaltige Producte in kleiner Menge, welche zwischen 200 und 300° unter theilweiser Zersetzung sieden. Um dieselben von dem festen Chloride zu trennen, kann man entweder die gechlorte Flüssigkeit mit Wasser destilliren, wobei sich der feste Körper leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, oder man kühlt stark ab und preſst die sich ausscheidenden Krystalle zwischen Fliefspapier. Wie die nachstehenden Analysen zeigen ist diese Verbindung zweifachgechlortes Di-Isopropyl $C_6H_{12}Cl_2$.

1) 0,2781 Grm. Substanz gaben 0,4795 Kohlensäure und 0,2030 Wasser.
2) 0,1011 Grm. gaben 0,1846 Silberchlorid und 0,0015 Silber.
3) 0,1756 Grm. gaben 0,3186 Silberchlorid und 0,0036 Silber.
4) 0,1680 Grm. gaben 0,3040 Silberchlorid und 0,0100 Silber.
5) 0,1415 Grm. gaben 0,2515 Silberchlorid und 0,097 Silber.

	Berechnet		Gefunden				
			1)	2)	3)	4)	5)
C_6	72	46,45	46,81	—	—	—	—
H_{12}	12	7,74	8,11	—	—	—	—
Cl_2	71	45,81	—	45,7	44,9	46,6	46,2
	155	100,00.					

Diese Substanz bildet kleine weifse Krystalle, welche sich leicht in Alkohol und Aether lösen, sich der Luft ausgesetzt schnell verflüchtigen und stark nach Campher riechen. In einer offenen Glasröhre erhitzt sublimiren sie ohne zu schmelzen; in einem verschlossenen Röhrchen schmelzen sie gegen 160°. Diese Eigenschaften stimmen so sehr mit denen des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs überein, dafs ich erst glaubte, diesen Körper vor mir zu haben.

Erhitzt man Di-Isopropyl mit einer mit Schwefelsäure versetzten concentrirten Lösung von Kaliumdichromat, so wird es langsam angegriffen; die Oxydation von 10 Grm. des Kohlenwasserstoffs nahm eine Woche in Anspruch; es findet dabei eine fortwährende Entwickelung von Kohlensäure statt. Die Flüssigkeit wurde jeden Tag abdestillirt und das schwach saure Destillat mit Natriumcarbonat gesättigt und so ein Natriumsalz erhalten, welches sich beim Verdampfen der Lösung in nadelförmigen Krystallen ausschied, welche sich durch alle Reactionen als Natriumacetat auswiesen. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wurde mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

0,2120 Grm. dieses Silbersalzes gaben 0,1374 Silber.

Berechnet für $C_2H_3AgO_2$	Gefunden
64,67 pC. Ag	64,7 pC. Ag.

Die Oxydationsproducte bestehen daher aus Kohlensäure und Essigsäure.

2) *Amyl-Isopropyl*, C_8H_{18}.

Auf ein mit reinem Aether versetztes Gemische von Amyljodid und Isopropyljodid wirkt Natrium heftig ein, weshalb man im Anfang das Gefäfs durch kaltes Wasser abkühlen mufs. Die Producte, welche bei dieser Reaction entstehen, sind *Propylen*, wahrscheinlich *Propylwasserstoff*, *Di-Isopropyl*, *Diamyl* und *Amyl-Isopropyl*.

Um die letztere Verbindung zu isoliren, erhitzt man die vom gebildeten Natriumjodid abdestillirte Flüssigkeit so lange mit Natrium, als dasselbe noch angegriffen wird, fractionirt sodann wiederholt durch Destillation, reinigt den zwischen 100 und 120° siedenden Antheil mit Schwefelsäure und Salpetersäure, und rectificirt schliefslich über Natrium.

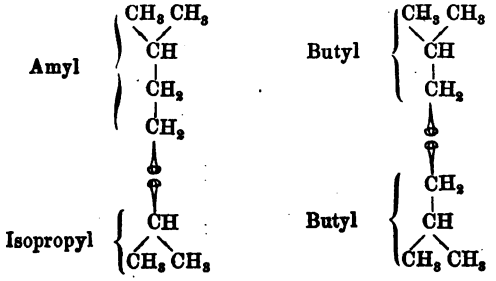
Amyl-Isopropyl ist eine farblose, bewegliche, schwach riechende Flüssigkeit, welche bei 109 bis 110° siedet. Das specifische Gewicht ist :

bei 16°,5 = 0,6980
„ 49° = 0,6712.

0,2040 Grm. Substanz gaben 0,6285 Kohlensäure u. 0,2950 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	84,2	84,0
H_{18}	18	15,8	16,1
	114	100,0	100,1.

Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes kann man durch die Formel $C\begin{cases}H\\CH_3\\CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$ ausdrücken und daher denselben mit dem Namen Dimethyl-Amyl-Methan bezeichnen; im Siedepunkte und spec. Gewicht zeigt derselbe vollständige Uebereinstimmung mit Dibutyl, welches nach Kopp bei 109° siedet und bei 16°,4 das spec. Gewicht 0,7001 hat *). Ich glaube, dafs diese beiden Kohlenwasserstoffe identisch sind; denn nach einer vorläufigen Notiz von Erlenmeyer ist der Gährungsbutylalkohol Methylalkohol, in dessen Methyl ein Atom Wasserstoff durch Isopropyl, und der Gährungsamylalkohol Aethylalkohol, in dessen Methyl ein Atom Wasserstoff durch Isopropyl ersetzt ist **). Wenn diese Ansicht richtig ist, so müssen Amyl-Isopropyl und Dibutyl identisch sein, wie aus nachstehenden Formeln klar hervorgeht :



*) Diese Annalen XCV, 336.

**) Zeitschr. f. Chem., neue Folge, III, 117.

Von Chlor wird Amyl-Isopropyl schon in der Kälte leicht angegriffen, und als erstes Product erhält man das Chlorid $C_8H_{17}Cl$, eine farblose, schwach nach Orangen riechende Flüssigkeit, welche bei 165° siedet und die gröfste Aehnlichkeit mit dem isomeren Octylchlorid hat, welches letztere bei 172° siedet. Das spec. Gewicht wurde gefunden:

bei 10°,5 = 0,8834
„ 36° = 0,8617.

0,2480 Grm. Substanz gaben 0,2380 Silberchlorid u. 0,0015 Silber.

Berechnet für $C_8H_{17}Cl$	Gefunden
23,90 pC. Cl	23,98 pC. Cl.

Löst man Jod in Amyl-Isopropyl auf und leitet dann Chlor ein, so erhält man ein Gemisch von Substitutionsproducten, aus welchem sich keine constant siedende Verbindung abscheiden läfst. Nach wiederholter fractionirter Destillation siedet die gröfsere Menge der Flüssigkeit zwischen 170 und 180°; dieselbe ist farblos und riecht nach Orangen und besteht, wie aus nachstehender Chlorbestimmung hervorgeht, der Hauptsache nach aus dem Chlorid $C_8H_{17}Cl$; wahrscheinlich ist dieselbe ein Gemisch von isomeren Körpern, deren Siedepunkte nicht sehr verschieden sind und welche sich deshalb nicht trennen lassen. 0,2815 Grm. Substanz gaben 2772 Silberchlorid, welches 24,3 pC. Chlor entspricht.

Von einer concentrirten Chromsäurelösung wird Amyl-Isopropyl eben so langsam angegriffen, als Di-Isopropyl, und es bilden sich dabei dieselben Oxydationsproducte, nämlich Kohlensäure und Essigsäure. Das saure Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und durch Verdampfen der Lösung Krystalle von Natriumacetat erhalten; die Mutterlauge gab ein Silbersalz, von welchem 0,1985 Grm. beim Glühen 0,1291 Silber hinterliefsen, welches 65,0 pC. Silber entspricht.

Schon seit längerer Zeit habe ich mich damit beschäftigt, aus den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln, characteristische Oxydationsproducte zu erhalten; die bis jetzt erhaltenen Resultate sind aber noch sehr dürftig. Ich habe namentlich den Hexylwasserstoff in dieser Beziehung näher untersucht; Chromsäure oxydirt denselben genau wie die oben beschriebenen Kohlenwasserstoffe zu Kohlensäure, Essigsäure und Wasser; Uebermangansäure, so wie ein Gemisch von Schwefelsäure und Braunstein geben nur Kohlensäure und Wasser. Erwärmt man ihn mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,4), so entweichen Kohlensäure und Oxyde des Stickstoffs und es bildet sich eine kleine Menge einer wohl krystallisirten Säure; rauchende Salpetersäure wirkt ebenso, aber schneller. Ich habe diese Säure bis jetzt noch nicht in einer zu einer genaueren Untersuchung hinreichenden Menge erhalten; nimmt man die Oxydation in einer mit einem Kühlapparate in Verbindung stehenden Retorte vor, so führen die entweichenden Gase den gröfsten Theil des leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffs mit sich fort, und in zugeschmolzenen Röhren darf man wegen des starken Druckes nur sehr kleine Mengen auf einmal oxydiren und selbst dann werden die Röhren häufig zerschmettert. Diamyl giebt bei der gleichen Behandlung ebenfalls eine schön krystallisirte Säure; die Ausbeute ist, weil dieser Kohlenwasserstoff viel weniger flüchtig ist, eine gröfsere, aber doch nur gering im Vergleich zu dem angewandten Diamyl. Ich bin jetzt damit beschäftigt, mir diese Körper in gröfserer Menge zu verschaffen, um dieselben genauer zu untersuchen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

44) Ueber das Thionessal;

von Dr. *M. Fleischer.*

Von Laurent*) wurden beim Erhitzen des Schwefelbenzens — durch Einwirkung des Schwefelammoniums auf Bittermandelöl dargestellt — Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Stilben und Thionessal gewonnen. Märker**) erhielt aus Benzylsulfür und Benzylbisulfür — bei Behandlung des Chlorbenzyls mit Einfach- oder Zweifach-Schwefelkalium sich bildend — bei der Destillation Schwefelwasserstoff, Toluol, Benzylsulfhydrat, Stilben (von ihm Toluylen genannt), Tolallylsulfür und Thionessal. Endlich habe ich***) schon bei der Destillation des Sulfobenzols — aus Chlorbenzol und Kaliumsulfhydrat bereitet — das Auftreten derselben Producte wie Märker beobachtet, und kann jetzt noch hinzufügen, dafs alle genannten Verbindungen, auch das nach Laurent's Methode bereitete Schwefelbenzen, bei der Destillation dieselben Producte liefern, dafs unter diesen aber der *Schwefelkohlenstoff*, welchen Laurent beobachtet zu haben glaubte, fehlt. Zum Theil mit grofsen Quantitäten des Materials ausgeführte Versuche, bei welchen für vollständige Condensation auch der flüchtigeren Producte Sorge getragen wurde, gaben nie die geringste Spur von Schwefelkohlenstoff. Ich lege hierauf aber besonderen Nachdruck,

*) Gmelin's Handbuch VI, 132.

**) Diese Annalen CXXXVI, 91.

***) Daselbst CXL, 289.

weil das Fehlen desselben die von **Laurent** und **Märker** angenommene Zusammensetzung des Thionessals, $C_{26}H_{18}S$, unwahrscheinlich macht. Nach meinen Untersuchungen ist die Formel desselben $C_{28}H_{20}S$ und treten bei der Destillation der erwähnten Schwefelverbindungen nur Verbindungen auf, deren Kohlenstoffatome mit 7 theilbar sind, nämlich :

C_7H_8	=	Toluol
C_7H_8S	=	Benzylsulfhydrat
$C_{14}H_{12}$	=	Toluylen (Stilben)
$C_{14}H_{10}S$	=	Tolallylsulfür (Märker)
$C_{28}H_{20}S$	=	Thionessal.

Bei der Destillation des Benzylsulfürs gehen zuerst Toluol und Benzylsulfhydrat über, dann folgt das zum Theil im Retortenhalse erstarrende Toluylen und erst in sehr hoher Temperatur das Tolallylsulfür und Thionessal. Am Besten verfährt man zur Gewinnung der letzteren so, dafs man, wenn bei der Hitze eines einfachen Brenners Nichts mehr überdestillirt, die Retorten nach dem Erkalten zerschlägt, den erstarrten Inhalt in kleinere Retorten bringt und nun mit einem dreifachen Brenner erhitzt, wobei natürlich ein Zusammenschmelzen des Glases nicht zu vermeiden ist. Das Destillat wascht man mit grofsen Mengen Aether, welcher ein gelbes Oel und das Tolallylsulfür fast vollständig auszieht, löst den kaum gefärbten Rückstand in grofsen Mengen siedendem absolutem Alkohol und reinigt das herauskrystallisirende Thionessal durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist. Es krystallisirt in langen weifsen Nadeln, welche bei 180° schmelzen. Das in kleinen Warzen krystallisirende Tolallylsulfür ist weit löslicher in Weingeist und daher vom Thionessal leicht zu trennen.

Das Thionessal verbrennt äufserst schwierig, woraus sich der von **Laurent** und **Märker** zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt. Es mufs mit einer grofsen Menge von

chromsaurem Blei innig gemengt und zuletzt noch eine geraume Zeit Sauerstoff darüber geleitet werden.

1. 0,251 Grm. lieferten 0,799 Kohlensäure und 0,126 Wasser.
2. 0,198 „ „ 0,6305 „ „ 0,097 „

Berechnet

	nach der Formel $C_{26}H_{18}S$			nach der Formel $C_{28}H_{20}S$	
C	312	86,2	C	336	86,6
H	18	5,0	H	20	5,2
S	32	8,8	S	32	8,2
	362	100,0		388	100,0.

Gefunden

	Fleischer		Laurent	Märker	
	1.	2.			
C	86,7	86,7	86,35	86,1	85,9
H	5,2	5,4	4,9	5,3	5,2
S	—	—	8,8	—	8,8.

Das Thionessal wird von schmelzendem Kalihydrat, oder durch Erhitzen seiner Lösung in Aether oder Benzol mit Natrium, oder durch Eintragen von Natrium während des Schmelzens nicht verändert.

Brom zu dem mit Wasser übergossenen Thionessal getropft, bis das Ganze in ein gelblich gefärbtes körniges Pulver verwandelt ist, liefert Tribromthionessal, das mit siedendem Weingeist und Aether gewaschen und aus hochsiedendem Petroleum, worin es sich schwer löst, umkrystallisirt wird. Es setzt sich beim Erkalten der Lösung in harten, fest an den Wänden haftenden mikroscopischen Krystallen ab, schmilzt bei 265 bis 270°, wird beim Kochen mit weingeistigem Kali, oder mit Benzol und Natrium nicht angegriffen, liefert aber beim Zusammenschmelzen mit Natrium Bromnatrium und viel Kohle.

0,195 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,176 Bromsilber.

0,327 Grm. mit Soda und Salpeter geglüht lieferten 0,122 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{17}Br_8S$		Gefunden
C	336	53,8	—
H	17	2,7	—
Br	240	38,4	38,4
S	32	5,1	5,1
	625	100,0.	

Wird die Tribromverbindung mit Brom behandelt, so entsteht die Tetrabromverbindung, die in Weingeist, Aether und Steinöl vollkommen unlöslich ist.

0,208 Grm. lieferten 0,223 Bromsilber = 45,6 pC. Br.
Die Formel $C_{28}H_{16}Br_4S$ verlangt 45,4 pC. Br.

Läfst man auf mit Wasser übergossenes Thionessal sehr anhaltend Brom einwirken, so entstehen neben Schwefelsäure eine feste Bromverbindung und ein öliges Product, die nicht weiter untersucht wurden.

Chlorsaures Kalium allmälig zu mit concentrirter *Salzsäure* übergossenem Thionessal gefügt, bis ein grüngelbes körniges Pulver entstanden ist, bildet neben Schwefelsäure ein Product von der Formel $C_{14}H_{10}O$ (welche vielleicht zu verdoppeln ist), nach der Gleichung :

$$C_{28}H_{20}S + H_2O + 5O = 2C_{14}H_{10}O + SH_2O_4.$$

Diese Metamorphose erfolgt am Schnellsten, wenn man das Thionessal mit wenig Wasser und mit chlorsaurem Kalium zu einem innigen Gemenge anrührt und in einem geräumigen Kolben mit concentrirter Salzsäure übergiefst. Nachdem durch Erwärmen alles Chlor ausgetrieben ist, wird mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat enthält keine organische Substanz. Der Rückstand auf dem Filter wird mit nicht zu grofsen Mengen Alkohol ausgekocht, um noch etwa unzersetztes Thionessal zu entfernen, und dann in heifsem Benzol gelöst, woraus kurze, weifse, glänzende, concentrisch vereinigte Nadeln anschiefsen. Die Krystalle schmelzen bei 214°,

lösen sich schwer in heifsem Weingeist, leichter in Aether und Benzol.

0,2055 Grm. lieferten 0,633 Kohlensäure und 0,1085 Wasser. Nach dem Glühen mit Kalk wurde kein Chlor und nach dem Glühen mit Soda und Salpeter keine Schwefelsäure gefunden.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}O$		Gefunden
C	168	86,6	86,6
H	10	5,2	5,8
O	16	8,2	—
	194	100,0.	

Beim Behandeln mit Brom, welches nur langsam einwirkt, entsteht ein Oel, aus dem sich beim Stehen kleine weifse Krystalle absetzen. — Phosphorchlorid scheint eine andere Verbindung daraus zu bilden, als aus dem Thionessal.

Phosphorchlorid (2 Mol.) mit Thionessal (1 Mol.) im zugeschmolzenen Rohr auf 130 bis 140° erhitzt liefert ein gelbes, mit gelblichen Krystallen durchsetztes Oel. Beim Oeffnen des Rohrs zeigt sich ziemlich starker Druck im Innern, der Inhalt mit Wasser übergossen wird fest und entwickelt auf Zusatz von etwas Natronlauge Schwefelwasserstoff; nachdem die Entwickelung desselben nachgelassen hat, wird die gelbe Masse zerrieben, mit Aether-Weingeist gewaschen und in heifsem Aether gelöst, woraus beim Verdunsten kurze, seideglänzende, strahlig vereinigte Nadeln krystallisiren. Sie lösen sich auch in Benzol ziemlich leicht und krystallisiren daraus in derselben Form; in heifsem Alkohol sind sie dagegen schwer löslich und scheiden sich aus demselben als schwach gelblich gefärbtes Pulver ab. Die Nadeln erweichen bei 128° und schmelzen zwischen 130 und 132°.

0,191 Grm. lieferten 0,475 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

0,1725 Grm. lieferten mit Kalk geglüht 0,199 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel C_7H_5Cl		Gefunden
C	84	67,5	67,6
H	5	4,0	4,3
Cl	35,5	28,5	28,5
	124,5	100,0.	

Ob die Molecularformel nicht ein Vielfaches von C_7H_5Cl ist, kann ich nicht entscheiden. Die Formel $C_{14}H_{10}Cl_2$ wäre die des Chloranthracens, doch stimmen die von Anderson für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften nicht mit den von mir beobachteten überein. — Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Thionessal kann nach folgender Gleichung erfolgen :

$$C_{28}H_{20}S + 2PCl_5 = 4C_7H_5Cl + PSCl_3 + PCl_3.$$

Die Verbindung C_7H_5Cl wird beim Erhitzen mit Wasser oder mit weingeistigem Ammoniak auf 180°, oder beim Erwärmen mit Benzol und Natrium nicht verändert.

Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf Thionessal ein. Das erste Product ist eine Nitroverbindung, $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$, darauf bildet sich eine schwefelfreie Nitroverbindung, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$, und zuletzt Nitrodracylsäure, $C_7H_5(NO_2)O_2$. Der Schwefel wird vollständig als Schwefelsäure abgeschieden, wovon ich mich durch einen quantitativen Versuch überzeugte.

Nitrothionessal, $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$. — Beim Uebergiefsen des Thionessals mit rauchender Salpetersäure entwickeln sich rothe Dämpfe in reichlicher Menge, die Masse wird weich und löst sich beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle von Nitrodracylsäure absetzen. Wasser fällt aus der sauren Lösung das Nitrothionessal als hellgelbes Pulver, das in Alkohol und Aether fast unlöslich, in grofsen Mengen siedenden Petroleums löslich ist und aus diesem wieder beim Erkalten als amorphes, über 250° schmelzendes Pulver herausfällt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es zuerst und verpufft dann.

0,2155 Grm. mit Soda und Salpeter geglüht lieferten 0,075 schwefelsaures Baryum = 4,8 pC. S.

Die Formel des Nitrothionessals verlangt 5,6 pC. S.

Dieselbe Verbindung hat Laurent schon dargestellt, aber nur durch Waschen mit Wasser und Auskochen mit Weingeist und Aether gereinigt.

Bei mehrtägigem Kochen des Thionessals mit rauchender Salpetersäure wird der Schwefel vollständig fortgenommen, und zunächst, wie es scheint, ein Gemenge mehrerer schwefelfreier Nitroverbindungen gebildet, welche zuletzt in Nitrodracylsäure verwandelt werden.

Die *schwefelfreien Nitroverbindungen* sind nach dem Auskochen mit Sodalösung unlöslich in Wasser und mehr oder weniger leicht oder gar nicht löslich in Weingeist, Aether und Benzol; aus diesen Lösungsmitteln scheiden sie sich als kaum krystallinisches Pulver ab, dessen Schmelzpunkt beim leichter löslichen Product zwischen 100 und 110°, beim schwerer löslichen zwischen 150 und 160° liegt. Die Einwirkung der Salpetersäure so zu reguliren, dafs nur ein Product entsteht, ist kaum möglich, da bei zu kurzer Einwirkung derselben noch Schwefel zurückbleibt, bei zu langer Dauer Nitrodracylsäure entsteht. Um durch Umkrystallisiren die Producte zu trennen, hätte mir viel mehr Material zu Gebote stehen müssen. Dafs ihre Zusammensetzung eine sehr ähnliche ist, zeigen die folgenden Analysen.

1. Leichter lösliche Verbindung: 0,1865 Grm. lieferten 0,3505 Kohlensäure und 0,0525 Wasser.
2. Schwerer lösliche Verbindung (Schmelzpunkt 158°): 0,2595 Grm. lieferten 0,494 Kohlensäure und 0,0645 Wasser. 0,387 Grm. lieferten 31 CC. N bei 12°,5 und 758 MM.
3. Unlösliche Verbindung: 0,177 Grm. lieferten 0,336 Kohlensäure und 0,0485 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$		Gefunden		
			1.	2.	3.
C	168	52,9	51,3	51,9	51,8
H	10	3,1	3,1	2,7	3,0
N	28	8,8	—	9,4	—
O	112	35,2	—	—	—
	318	100,0.			

Für die Wahrscheinlichkeit der angenommenen Formel spricht auch die leichte Oxydation der Verbindung zu Nitrodracylsäure, welche nach folgender Gleichung vor sich gehen würde :

$$C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3 + O = 2\,C_7H_5(NO_2)O_2.$$

Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150° ist die Oxydation bald vollendet; nach dem Erkalten scheidet sich die Nitrodracylsäure in langen Nadeln ab und die Röhren zeigen beim Oeffnen keine bedeutende Gasentwickelung. — Chromsaures Kalium und verdünnte Schwefelsäure erzeugen erst bei mehrtägigem Kochen aus der Nitroverbindung Nitrodracylsäure; zugleich entsteht ein Harz, welchem durch anhaltendes Kochen mit Sodalösung noch viel Nitrodracylsäure entzogen werden kann, und wie ich vermuthe, vollständig in diese Säure bei noch längerer Einwirkung der Chromsäure verwandelt wird.

Die Verbindung $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ wird bei Behandlung mit weingeistigem Kali und mit Zinn und Salzsäure in theerartige, nicht krystallisirende Producte übergeführt.

Nitrodracylsäure, das letzte Oxydationsproduct des Thionessals, erhält man in langen vollkommen weifsen Nadeln, wenn die vorige Verbindung mit Salpetersäure auf 140° erhitzt wird; nach dem Erkalten läfst man den Inhalt der Röhren auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen und wascht erst mit Aether, dann mit Wasser. Bei Darstellung des Nitrothionessals ist die Nitrodracylsäure in der mit Wasser versetzten Salpetersäure enthalten und wird daraus

... gewonnen. Aus Wasser krystallisirt sie ... aus Weingeist in Blättchen; ihr Schmelz- ... 240°.

... lieferten 0,259 Kohlensäure und 0,0365 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_7H_5(NO_2)O_2$		Gefunden
C	84	50,3	50,1
H	5	3,0	2,9
N	14	8,4	—
O	64	38,3	—
	167	100,0.	

Das mit kohlensaurem Baryum dargestellte *Baryumsalz* krystallisirt in schön ausgebildeten gelblichen Prismen, $2(C_7H_4[NO_2]O_2)\,Ba + 5H_2O$; über Schwefelsäure entweicht das Krystallwasser und das Salz löst sich dann schwierig wieder; durch Weingeist wird es aus der concentrirten wässerigen Lösung gefällt.

0,2265 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,1135 schwefelsaures Baryum = 29,4 pC. Ba.

Die Formel des wasserfreien Salzes verlangt 29,2 pC. Ba.

In zwei Versuchen wurden beim Erhitzen des lufttrockenen Salzes auf 120° gefunden 16,4 und 15,9 pC. Krystallwasser; die 5 Mol. Krystallwasser entsprechen 16,1 pC.

Um die Identität mit der Nitrodracylsäure aufser allen Zweifel zu setzen, wurde sie mit Zinn und Salzsäure reducirt und aus der filtrirten salzsauren Lösung die salzsaure Amidodracylsäure in farblosen Prismen, aus der mit Soda neutralisirten und filtrirten Lösung nach Zusatz von Essigsäure die Amidodracylsäure in langen farblosen Nadeln erhalten, die sich an der Luft röthlich färbten und bei 186° schmolzen, welche Beobachtungen vollkommen mit den Angaben Beilstein's über die Amidodracylsäure übereinstimmen.

Dampft man die von der Nitrodracylsäure getrennte salpetersaure Flüssigkeit im Wasserbade ein, so setzt sich noch

eine sehr geringe Menge einer anderen Säure als gelbes krystallinisches Pulver ab.

Zur Zersetzung des *gebromten Thionessals mit Salpetersäure* konnte ich nur geringe Mengen Substanz verwenden und deshalb die Formeln der erhaltenen Verbindungen nicht mit Sicherheit ermitteln. — Rauchende Salpetersäure löst das gebromte Thionessal unter starker Entwickelung rother Dämpfe, und nach längerem Kochen fällt Wasser ein gelbes schwefelfreies Pulver, welches sich schwierig in heifsem Alkohol löst und daraus beim Erkalten kaum krystallinisch wieder abscheidet.

0,234 Grm. lieferten 0,3365 Kohlensäure und 0,0435 Wasser.
0,1975 „ „ mit Kalk geglüht 0,1221 Bromsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_6$		Gefunden
C	336	38,5	39,2
H	17	1,9	2,0
Br	240	27,5	27,5
N	56	6,4	—
O	224	25,7	—
	873	100,0.	

Aus der von dieser Verbindung getrennten salpetersauren Lösung setzte sich beim Eindampfen eine in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche, bei 180° schmelzende Säure ab, deren Zusammensetzung der Formel $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4$ entspricht.

0,2195 Grm. lieferten 0,319 Kohlensäure und 0,0535 Wasser.
0,2315 „ „ mit Kalk geglüht 0,157 Bromsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4$		Gefunden
C	336	39,9	39,6
H	17	2,1	2,7
Br	240	28,5	28,2
N	56	6,7	—
O	192	22,8	—
	841	100,0.	

Mit kohlensaurem Baryum und Wasser gekocht giebt die Säure ein in kleinen gelblichen Warzen krystallisirendes Baryumsalz, welches bei 140° 11,3 pC. Krystallwasser verlor und 21,9 pC. Ba enthielt. — Die Formel $C_{28}H_{13}Br_3(NO_2)_4O_4Ba_2 + 8H_2O$ verlangt 11,4 pC. Krystallwasser und 21,9 pC. Ba.

Das Thionessal löst sich unter Entwickelung von schwefliger Säure in kalter *rauchender Schwefelsäure*, oder bei gelindem Erwärmen in *englischer Schwefelsäure*, und Wasser fällt nach längerer Einwirkung Nichts aus der Lösung. Nach der Neutralisation mit kohlensaurem Baryum setzt das Filtrat beim Eindampfen ein Baryumsalz in harten weifsen Krusten ab, das sich leicht in Wasser löst und daraus durch starken Alkohol wieder gefällt wird. Es enthält Krystallwasser, welches erst bei 150° entweicht.

1. 0,2195 Grm. bei 150° getrocknet lieferten 0,271 Kohlensäure und 0,0485 Wasser.

2. 0,187 Grm. bei 150° getrocknet lieferten 0,2275 Kohlensäure und 0,050 Wasser.

   0,233 Grm. bei 150° getrocknet lieferten 0,109 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet nach der Formel $2(C_7H_5SO_4)Ba$		Gefunden 1.	2.
C	168	33,1	33,6	33,3
H	10	2,0	2,4	2,9
Ba	137	27,0	—	27,4
S	64	12,6	—	—
O	128	25,3	—	—
	507	100,0.		

0,4755 Grm. verloren bei 150° 0,055 Grm. = 11,6 pC. Krystallwasser.
Die Formel $2(C_7H_5SO_4)Ba + 4H_2O$ verlangt 12,4 „ „

Das aus dem Baryumsalz mit schwefelsaurem Zink dargestellte *Zinksalz* ist äufserst leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung beim Vermischen mit Alkohol in kleinen weifsen Nadeln oder Blätt-

chen, die beim Verdunsten des Alkohols an der Luft wieder zerfliefsen.

0,1645 Grm. bei 140° getrocknet lieferten 0,0315 Zinkoxyd = 15,3 pC. Zn.
Die Formel $2(C_7H_5SO_4)Zn$ verlangt 14,9 pC. Zn.

Die freie Säure wurde durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und vorsichtiges Eindampfen des Filtrats als zerfliefsliche Masse erhalten. Aus der wässerigen Lösung fällt absoluter Alkohol sie in glänzenden weifsen Blättchen; aus schwachem Alkohol krystallisirt sie in weifsen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich bei 250° schwärzen und auf dem Platinblech verbrennen, ohne vorher zu schmelzen.

0,213 Grm. mit Soda und Salpeter geglüht lieferten 0,272 schwefelsaures Baryum = 17,5 pC. S.
Die Formel $C_7H_6SO_4$ verlangt 17,2 pC. S.

Die Entstehung dieser Säure, deren Formel vielleicht noch zu verdoppeln ist, kann nach folgender Gleichung erfolgen:

$$C_{28}H_{20}S + 5\,SH_2O_4 = 4\,C_7H_6SO_4 + 2\,SO_2 + H_6.$$

Beim Erhitzen des Thionessals mit *Natronkalk* scheint Tolallylsulfür zu entstehen. Der Natronkalk mufs während des Ueberleitens des Thionessals in einem Rohr in vollständigem Glühen erhalten werden; in der Vorlage sammelt sich ein leichtes schwefelgelbes Pulver, das durch Waschen mit wenig Aether von einem gelben Oele befreit sich leicht in Aether, langsam in heifsem Alkohol löst und daraus beim Erkalten in gelben Flocken niederfällt. Es schmilzt bei 165° und enthält Schwefel.

0,1855 Grm. lieferten 0,546 Kohlensäure und 0,083 Wasser.

	Berechnet nach der Formel des Tolallylsulfürs $C_{14}H_{10}S$		Gefunden
C	168	80,0	80,2
H	10	4,8	4,8
S	32	15,2	—
	210	100,0.	

An der weiteren Untersuchung dieser Verbindung, so wie an der Ausfüllung der Lücken, die sich noch an vielen Stellen in meiner Abhandlung finden, wurde ich durch meinen Abgang von der Universität verhindert; doch wird die Untersuchung des Thionessals im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Den 4. Juni 1867.

Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze;

von *Franz. Ullik*,

Assistenten der Chemie an der technischen Hochschule zu Graz *).

Seit der umfassenderen Arbeit von Svanberg und Struve über die Verbindungen der Molybdänsäure haben sich einige Chemiker nur gelegentlich mit der Untersuchung verschiedener Salze beschäftigt, während die Verbindungen der, der Molybdänsäure so nahestehenden Wolframsäure das Interesse der Forscher in höherem Grade erregt zu haben scheinen. Es war hiermit zu erwarten, dafs ein eingehendes Studium der Verbindungen der Molybdänsäure noch so manche wichtige Aufschlüsse über das Verhalten dieser interessanten Säure zu Tage fördern könnte, und ich unternahm daher nach Aufforderung des Hrn. Prof. Dr. Gottlieb die bezügliche Arbeit, deren Resultate ich im Nachstehenden mittheile.

Als Material zu den vorliegenden Untersuchungen wurde Gelbbleierz von Bleiberg in Kärnthen benutzt und aus diesem

*) Aus den Sitzungsberichten der kais. Academie der Wissenschaften in Wien, mitgetheilt vom Verfasser.

das gewöhnliche Ammonsalz als Ausgangspunkt für anderweitige Verbindungen dargestellt. Zur Verarbeitung des Minerals wurde keine der bisher bekannten Methoden angewendet, sondern dessen Zersetzung mittelst Salzsäure bewerkstelligt, welches Verfahren mancherlei zu seinen Gunsten sprechende Vortheile darbietet. Die Anwendung der Schwefelalkalimetalle zur Aufschliefsung des Gelbbleierzes ist bei Verarbeitung gröfserer Mengen höchst lästig, unbequem und zeitraubend. Aehnliches gilt von dem Schmelzen mit kohlensauren Alkalien. Besser ist noch die Behandlung mit Schwefelsäure; am Practischesten erwies sich aber die Zersetzung mittelst Salzsäure.

Die Vortheile der letzteren Methode bestehen darin, dafs sie, weil käufliche rohe Salzsäure zur Verwendung kommt — obschon man beträchtliche Quantitäten derselben verbraucht — am Wenigsten kostspielig ist, in verhältnifsmäfsig kürzester Zeit zu einem reinen Präparate führt, und gestattet, ziemlich grofse Mengen des Materials auf einmal in Arbeit zu nehmen. Um reines Ammonsalz nach dieser Methode zu gewinnen, wurde auf folgende Weise verfahren :

Das Gelbbleierz, welches sehr viel Gangart (vorwiegend aus kohlensaurem Kalk bestehend) enthielt, wurde zunächst mit sehr stark verdünnter Salzsäure behandelt, um den gröfsten Theil des Kalkes wegzuschaffen, der Rückstand sodann mit einem grofsen Ueberschufs von roher Salzsäure gekocht. Dabei bildet sich Chlorblei und die Molybdänsäure löst sich in der Salzsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf, indem eine theilweise Reduction eintritt. Die erhaltene blaue Lösung wurde abgegossen, durch Abdampfen concentrirt, wobei das noch gelöste Chlorblei gröfstentheils herauskrystallisirte, von letzterem durch Abgiefsen getrennt, zur möglichst vollständigen Entfernung des Blei's mit etwas Schwefelsäure versetzt und durch Asbest filtrirt. Das Filtrat wurde

eingedampft, und, sobald es dickflüssig zu werden begann, Salpetersäure bis zur Entfärbung hinzugefügt, um die Oxydation der blauen Verbindung zu bewirken, zu welchem Zwecke eine verhältnifsmäfsig sehr geringe Menge der letzteren Säure ausreicht. Dann wurde die Masse vollständig zur Trockne gebracht, die so gewonnene rohe Molybdänsäure mit roher Ammoniakflüssigkeit im Ueberschufs behandelt, die Lösung von dem geringen, gröfstentheils aus Eisenoxyd und Thonerde bestehenden Rückstand abfiltrirt. Diese Lösung ist gewöhnlich noch etwas blau gefärbt. Versetzt man sie mit sehr wenig Schwefelammonium und läfst sie einige Zeit stehen, so entfärbt sie sich unter Abscheidung eines braunen Niederschlages. Dampft man sie nun bis zur Krystallisation ein, so resultirt beim Erkalten das gewöhnliche Ammonsalz, welches durch ein-, höchstens zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen rein und fast vollständig frei von Phosphorsäure erhalten wird. Aus der Mutterlauge läfst sich durch abermaliges Abdampfen und Umkrystallisiren noch eine ansehnliche Menge reinen Salzes gewinnen. Es ist nicht immer nöthig, die Lösung des Salzes vollständig zu entfärben, da eine geringe blaue Färbung beim Abdampfen von selbst verschwindet und auf die Reinheit des Salzes keinen nachtheiligen Einflufs ausübt. Dafs das Salz so schnell fast vollständig phosphorsäurefrei erhalten werden kann, mag seinen Grund darin haben, dafs in der Gangart des Erzes, als Begleiterin des kohlensauren Kalkes, kohlensaure Magnesia vorkommt, wodurch Magnesia in die Lösung der Molybdänsäure gelangt, und bei Behandlung der rohen Säure mit Ammoniakflüssigkeit phosphorsaure Ammonmagnesia gebildet wird, die im Rückstande bleibt. Dafs Magnesia in der Lösung des rohen molybdänsauren Ammons enthalten war, zeigte sich bei der Verarbeitung der letzten Mutterlauge, indem bei dem Auskrystallisiren der letzten Antheile des Ammonsalzes eine

geringe Menge von Krystallen auftrat, die in Form und Eigenschaften sich auffallend von den Krystallen jenes Salzes unterschieden. Sie zeigten sich zusammengesetzt aus Magnesia, Ammon, Molybdänsäure und Schwefelsäure. Ich werde weiterhin Gelegenheit haben, über diese merkwürdigen Krystalle noch Einiges mitzutheilen.

Die reine Säure wurde aus dem Ammonsalz dadurch erhalten, dafs das zerriebene Salz, in Portionen von 8 bis 10 Grm. in flachen Porcellanschalen zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, mehrere Stunden lang, unter häufigem Umrühren erhitzt wurde, bei einer Temperatur, welche Rothglühhitze nicht erreichte. Nur so gelingt es, eine so hell als möglich gefärbte Säure darzustellen. Erhitzt man zu kurze Zeit, so ist das Product, da Anfangs eine partielle Reduction eintritt, mehr oder weniger dunkel-graugrün gefärbt. Blendend weifs ist die reine Säure nicht, sondern zeigt auch bei der sorgfältigsten Bereitung immer einen Stich ins Gelbgrüne oder Graugrüne.

Es war mir zunächst darum zu thun, die Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse der Molybdänsäure mit Basen kennen zu lernen, Näheres über den eigentlichen Character derselben zu erfahren, und zu sehen, ob dieselbe in mehreren Modificationen auftritt.

Es lassen sich für die bisher von Anderen und mir dargestellten Salze der Molybdänsäure nachstehende Typen aufstellen :

$MO, MoO_3 + nHO$ *)	$MO, 3MoO_3 + nHO$
$MO, 2MoO_3$	$MO, 4MoO_3 + nHO$
$3MO, 7MoO_3 + nHO$	$MO, 8MoO_3 + nHO.$

Ich bemerke, dafs ich mich hierbei, wie auch in der Folge, bei Anführung des Thatsächlichen über die einzelnen

*) M = Metalle.

Verbindungen, die ich in der aufgestellten Reihenfolge jener Typen abhandeln werde, der Aequivalentenformeln *) bediene, und am Schlusse einige theoretische Betrachtungen anknüpfen werde.

Nebst den Reihen von Salzen, welche den angegebenen allgemeinen Formeln entsprechen, giebt es noch mehrere Doppelsalze, die ich dann jenen folgen lasse.

Salze nach der allgemeinen Formel : $MO, MoO_3 + nHO$.

Das *Ammonsalz* NH_4O, MoO_3 wurde von Svanberg und Struve dargestellt. Es ist wenig beständig, verliert bei längerem Liegen Ammon und hinterläfst dann beim Auflösen in Wasser ein säurereicheres Salz als schwer lösliches weifses Pulver.

Das *Kalisalz* KO, MoO_3. — Svanberg und Struve erhielten dieses Salz durch Eintragen von dreifach-saurem Salz in eine Lösung von Aetzkali in starkem Weingeist und Krystallisirenlassen der ausgeschiedenen öligen Masse über Schwefelsäure.

Ich stellte das Salz dar, indem ich Molybdänsäure und kohlensaures Kali zu gleichen Aequivalenten zusammenschmolz, die geschmolzene Masse in heifsem Wasser löste, nach dem Erkalten die Lösung von dem dabei ausgeschiedenen sauren Salz trennte und über Schwefelsäure verdunsten liefs. Dieses saure Salz habe ich nicht näher untersucht.

Die Krystalle des neutralen Salzes sind gewöhnlich mikroscopisch klein; mitunter erhielt ich gröfsere, mit freiem Auge deutlich erkennbare. Sie wurden durch wiederholtes Pressen zwischen Fliefspapier von der anhängenden Mutterlauge befreit. Ich kann die Angaben von Svanberg und

*) Mo = 46, O = 8.

Struve *) über die Eigenschaften des Salzes bestätigen. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfliefslich, schmilzt erst bei sehr starker Rothglühhitze, und das geschmolzene Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer kaum merkbar krystallinischen Masse, die nach dem vollständigen Erkalten in ein feines weifses Pulver zerfällt. Es ist diefs dieselbe Erscheinung, wie sie das geschmolzene zweifachchromsaure Kali zeigt, und welche Mitscherlich durch die nach verschiedenen Richtungen hin ungleiche Zusammenziehung der Krystalle erklärt.

Svanberg und Struve nahmen $^1/_2$ Aequivalent Wasser in dem Salze an. Es dürfte jedoch entschieden als wasserfrei anzunehmen sein, da ich eine so geringe Menge Wasser darin fand, dafs dasselbe jedenfalls als mechanisch eingeschlossenes zu betrachten ist.

0,6107 Grm. d. Salzes gaben 0,0121 Wasser, entspr. 1,982 pC.
0,8476 „ „ „ „ 0,0131 „ „ 1,545 „
0,6095 „ „ „ „ 0,0068 „ „ 1,115 „

Der Wassergehalt ist daher ziemlich veränderlich und die höchste darin gefundene Menge entspricht blofs $^1/_4$ Aequivalent.

Die Kalibestimmung **) gab folgende Resultate :

---

*) Journal f. pract. Chem. XLIV, 265.

**) Bezüglich der Analyse der molybdänsauren Salze und der Bestimmung der Molybdänsäure will ich bemerken, dafs, wie bekannt, die Bestimmungsmethoden dieser Säure unzuverlässig sind. Ich habe mehrfache Versuche angestellt, eine genaue verläfsliche Methode aufzufinden, allein ohne Erfolg; deshalb zog ich es vor, in den Salzen blofs alle anderen Bestandtheile, aufser der Molybdänsäure, mit gröfster Sorgfalt zu bestimmen. Was speciell die Alkalisalze anbelangt, so wurde bei denselben die Abscheidung der Molybdänsäure in folgender Weise vorgenommen : Das Salz wurde, nachdem durch mäfsiges Glühen der Wassergehalt bestimmt war, mit Hülfe von Ammoniakflüssigkeit gelöst, was selbst bei dem säurereichen Salz ziemlich leicht geschieht, die Lösung mit Salzsäure im Ueberschufs versetzt, zum Sieden erhitzt, dann Schwefelammonium bis zum Vorwalten hinzugefügt, endlich noch-

I. 0,5986 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,4468 schwefelsaures Kali, entsprechend 0,2416 Kali.

II. 0,8345 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,6147 schwefelsaures Kali, entsprechend 0,3324 Kali.

		I.	II.	Mittel
In Procenten :	Kali	40,360	39,832	40,096.

Die Formel KO, MoO_3 verlangt 40,222 pC. Kali.

Delafontaine*) giebt an, das *Kalisalz* $KO, MoO_3 + 5\,HO$ durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali erhalten zu haben, welches in grofsen hexagonalen Prismen leicht krystallisirt und schon unter der Rothglühhitze schmilzt. Ich habe nie, trotzdem ich den Versuch sehr oft wiederholte, auf diese Weise ein derartiges Kalisalz erhalten, sondern immer jenes oben beschriebene wasserfreie, in sehr kleinen Krystallen auftretende, das erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt. Das von Delafontaine dargestellte Salz ist kein Kalisalz, wie ich später zeigen werde, sondern ein Doppelsalz, welches Kali und Natron enthält. Ich habe dieses Doppelsalz auf verschiedene Weise dargestellt, und es stimmt in der Kry-

---

mals Salzsäure in ziemlichem Ueberschufs zugesetzt. Das entstandene Schwefelmolybdän wurde zuerst durch Decantation mit heifsem Wasser, dem stets etwas Salzsäure hinzugesetzt wurde, und schliefslich auf dem Filter vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun auf ein Minimum eingedampft, wobei sich noch etwas Schwefelmolybdän abscheidet, filtrirt, zur Trockene abgedampft, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst, wobei immer noch ein brauner Rückstand blieb, filtrirt und das Alkali dann nach bekannter Methode als schwefelsaures Salz bestimmt. Nur so ist es möglich, eine vollständige Abscheidung der Molybdänsäure zu erzielen. Das schwefelsaure Salz mufs vollkommen weifs sein; ist die Trennung der Säure nicht vollständig erfolgt, so zeigt es eine gelbe oder bräunliche Färbung.

*) Journal f. pract. Chem. XCV, 138.

stallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit jenem angeblichen Kalisalze Delafontaine's überein.

Das Natronsalz $NaO, MoO_3 + 2HO$. — Dieses schon ziemlich lange bekannte Salz wurde wiederholt von mehreren Chemikern dargestellt. Svanberg und Struve beschreiben es als ein in kleinen spitzen Rhomboëdern krystallisirendes Salz. Zenker und in neuester Zeit Delafontaine konnten es nicht in dieser Form erhalten, sondern immer in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Ich habe es auch nur in dieser Form erhalten. Beim freiwilligen Verdampfen von Lösungen beträchtlicher Mengen dieses Salzes bekam ich gröfsere Krystalle, welche mit freiem Auge deutlich als schiefe rhombische Tafeln erkennbar waren und ausgezeichneten Perlmutterglanz besafsen. Es gleicht im Aeufsern ganz dem analog zusammengesetzten Wolframsäuresalz, $NaO, WoO_3 + 2HO$, und dürfte jedenfalls damit isomorph sein. Das letztere Salz zeigt dieselben rhombischen Tafeln als Krystallform und denselben ausgezeichneten Perlmutterglanz; nur scheint es leichter in gröfseren Krystallen erhalten werden zu können, als das Molybdänsäuresalz.

Dieses entsteht nicht blofs beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Molybdänsäure und kohlensaurem Natron, Auflösen der geschmolzenen Masse u. s. w., oder Auflösen der Säure in der Lösung einer entsprechenden Menge kohlensauren Natrons, sondern bildet sich auch aus jedem säurereicheren Salze, wenn man eine Lösung des letzteren mit kohlensaurem Natron bis zur Sättigung versetzt. Auch tritt es auf bei der, betreffenden Ortes angeführten Bildung des Salzes $3NaO, 7MoO_3 + 22HO$ aus säurereichen Salzen, wobei es nach jener Verbindung aus der Mutterlauge anschiefst.

Ein auf diese Weise gewonnenes Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,7745 Grm. lieferten 0,1147 Wasser und 0,4579 schwefelsaures Natron = 0,1999 Natron.

Es enthielt somit 14,81 pC. Wasser und 25,81 pC. Natron.

Die Formel $NaO,MoO_3 + 2HO$ verlangt 15,12 pC. Wasser und 26,05 pC. Natron.

Bei 100° getrocknet verliert es sämmtliches Wasser; denn 0,5484 Grm. verloren bei 100° 0,0804 an Gewicht, was 14,7 pC. entspricht.

Das *Magnesiasalz* $MgO,MoO_3 + 7HO$. — Durch Kochen von Magnesia alba mit Molybdänsäure und Wasser, Filtriren und Abdampfen der Lösung erhielt Struve*) ein Salz mit 5 Aequivalenten Wasser. Durch gleiche Behandlung der Molybdänsäure, jedoch freiwilliges Verdunsten der Lösung, erhielt ich ein Magnesiasalz, welches ganz analog der schwefelsauren Magnesia zusammengesetzt ist. Es krystallisirt in schönen, glasglänzenden, dünnen, zu Drusen vereinigten Prismen, die sehr viel Aehnlichkeit haben mit dem klein krystallisirten Bittersalz. Es verwittert an der Luft ungemein leicht und läfst sich in verschlossenen Gefäfsen auch nicht lange Zeit unverändert aufbewahren; es beginnt darin nämlich bald feucht zu werden und die Krystalle sintern zu einer unansehnlichen Masse zusammen. In kaltem und heifsem Wasser ist es leicht löslich. Beim Glühen verliert es das Wasser, ohne zu schmelzen. Glüht man nicht zu stark, so löst sich das wasserfreie Salz, jedoch langsam, unter Freiwerden von Wärme in Wasser wieder auf.

Die Magnesia wurde in diesem Salze, sowie auch in allen andern Magnesiasalzen der Molybdänsäure, bestimmt durch directe Fällung aus der Lösung als phosphorsaure Ammonmagnesia.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. LXI, 453.

Bei der Analyse gaben :

I. 0,6865 Grm. des krystallisirten Salzes 0,2785 Wasser und 0,2528 pyrophosphorsaure Magnesia, entspr. 0,0911 Magnesia.

II. 0,8846 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,3615 Wasser und 0,3279 pyrophosphorsaure Magnesia, entspr. 0,1181 Magnesia.

III. 1,1467 Grm. desselben Salzes gaben 0,4670 Wasser.

In pC. enthielt es somit :

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	13,27	13,35	—	13,31
Wasser	40,568	40,865	40,725	40,719

Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	Berechnet	Gefunden
MgO	13,072	13,31
MoO_3	45,751	—
7HO	41,177	40,719

Ich hegte die Vermuthung, dafs sich dieses Salz vielleicht analog der schwefelsauren Magnesia verhalten könnte, nämlich mit den entsprechenden Kali- und Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden im Stande sei. Die Versuche zeigten, dafs die molybdänsaure Magnesia wirklich solche Doppelsalze liefern kann, welche deshalb interessant sind, weil sie auf Analogieen zwischen Molybdänsäure und Schwefelsäure, noch mehr aber zwischen Molybdänsäure und Chromsäure hindeuten. Ich werde das Nähere über diese Doppelsalze nach Abhandlung der einfachen Salze geben.

Salze nach der allgemeinen Formel : $MO, 2MoO_3$.

Das *Natronsalz* $NaO, 2MoO_3$. — Svanberg und Struve*) erhielten beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Molybdänsäure in dem Aequivalentenverhältnifs 1 : 2 eine, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, die

*) Journ. f. prakt. Chem. XLIV, 277.

durch Zerdrücken unter Wasser in kleine Krystalle zerfiel. Sie berücksichtigten diese Krystalle nicht weiter, sondern lösten sie in heifsem Wasser auf, und erhielten ziemlich schwierig ein zweifach-saures Salz, das nach ihren Angaben ein Aequivalent Wasser enthält. Ich habe jene Krystalle untersucht und gefunden, dafs sie wasserfreies zweifach-molybdänsaures Natron sind.

I. 0,9293 Grm. gaben 0,385 schwefelsaures Natron, entspr. 0,1681 Natron.

II. 0,8833 Grm. gaben 0,3721 schwefelsaures Natron, entspr. 0,1625 Natron.

	I.	II.	Mittel
In pC. Natron	18,088	18,396	18,242

Die Formel $NaO, 2MoO_3$ verlangt 18,128 pC. Natron.

Ich habe jedoch dieses Salz noch auf anderem Wege erhalten, welcher ein interessantes Verhalten der Molybdänsäure erkennen läfst. Diese verhält sich gegen sehmelzendes salpetersaures Natron ähnlich, wie das Schwefelsäurehydrat gegen dasselbe Salz, insofern sie nämlich durch Austreiben der Hälfte der Salpetersäure zweifach-saures Salz bildet. Trägt man in schmelzendes salpetersaures Natron, welches nicht stärker erhitzt wird, als eben zum Schmelzen ausreicht, Molybdänsäure ein (auf 1 Aequiv. salpeters. Natron 1 Aequiv. Molybdänsäure), so wird nicht alle Salpetersäure ausgetrieben, sondern blofs die Hälfte. Beim Erkalten bemerkt man in der erstarrenden Masse die Bildung kleiner nadelförmiger Krystalle, die nach dem Behandeln mit Wasser und Wegwaschen des unzersetzten Salpeters zurückbleiben. Diese Krystalle sind das zweifach-saure Salz, stellen kleine seidenglänzende Nadeln dar, sind wasserfrei und lösen sich in kaltem sowohl als heifsem Wasser nur schwierig und erst bei langanhaltender Digestion auf. Bei schwacher Rothglühhitze schmelzen sie zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

0,8133 Grm. gaben 0,3357 schwefelsaures Natron = 0,1466 Natron, entspr. 18,025 pC. Natron.

0,9505 Grm. gaben 0,3915 schwefelsaures Natron = 0,1709 Natron, entspr. 17,980 pC. Natron.

Im Mittel enthält also dieses Salz 18,002 pC. Natron.

Die Formel $NaO, 2\,MoO_3$ verlangt 18,128 pC. Natron.

Ganz gleich, wie gegen salpetersaures Natron, verhält sich die Molybdänsäure gegen salpetersaures Kali. Es bleibt ebenfalls die Hälfte des Salpeters unzerlegt, und nadelförmige Krystalle treten auf, die ohne Zweifel das Salz $KO, 2\,MoO_3$ sind. Ich kann leider keine analytischen Daten darüber liefern, da es mir bisher nicht möglich war, das Salz rein zu erhalten, und zwar aus dem Grunde, weil es bei der zur Entfernung des unzersetzten Salpeters nothwendigen Behandlung mit Wasser so rasch unter Bildung von dreifach-saurem Salz zersetzt wird, dafs eine Reindarstellung nicht gelingt.

Salze nach der allgemeinen Formel : $3\,MO, 7\,MoO_3 + n\,HO$.

Hierher gehören mehrere, schon lange bekannte Salze, denen aber bisher eine ganz andere Zusammensetzung zugeschrieben wurde. Gestützt auf die Analogie der Molybdänsäure mit der Wolframsäure, für welche ich, nebenbei bemerkt, später noch mehrfache Belege liefern werde, und auf die Ergebnisse der Analysen haben schon einige Forscher darauf hingewiesen, dafs die Annahme obiger Formel für gewisse Salze der Molybdänsäure den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit besitze. So hat Lotz*) in seiner Untersuchung der wolframsauren Salze darauf aufmerksam gemacht, dafs die für das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz und gewisse andere von Svanberg und Struve und von Zenker dargestellte Alkalisalze der Molybdänsäure ge-

*) Diese Ann. XCI, 58 u. 59.

fundene Zusammensetzung obiger Formel am Nächsten komme. In neuester Zeit hat Delafontaine*) gezeigt, dafs die Resultate der Analysen jener Salze am Besten mit dieser für die gewöhnlichen wolframsauren Salze allgemein angenommenen Formel stimmen. Ich war deshalb darauf bedacht, zur Bekräftigung dieser Ansicht die Analysen bereits bekannter Salze dieser Gruppe durch weitere, mit gröfster Sorgfalt angestellte zu vermehren, und wo möglich neue Glieder der Reihe darzustellen.

Das *Ammonsalz* $3\,NH_4O, 7\,MoO_3 + 4\,HO$. — Es ist diefs das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz, welches man, und zwar stets von gleicher Zusammensetzung, erhält, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit freiwillig verdunsten läfst oder bis zur Krystallisation eindampft. Svanberg und Struve gaben ihm die Formel: $2\,NH_4O, 5\,MoO_3 + 3\,HO$. Ich mufs bemerken, dafs ich bei allen bisher bekannt gewordenen Analysen dieser Verbindung vergebens eine Ammonbestimmung suchte. — Das zu den Analysen von mir verwendete Salz wurde mit gröfster Sorgfalt dargestellt und auf seine Reinheit geprüft.

I. 2,2998 Grm. des Salzes gaben 1,8716 Molybdänsäure.

II. 1,1061 „ „ „ „ 0,8972 „

III. 0,9071 „ „ „ „ 0,7371 „

IV. 2,5641 „ von einer zweiten Bereitung gaben 2,0882 Molybdänsäure.

V. 1,9643 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 7,5976 Molybdänsäure.

VI. 1,1173 Grm. von derselben Bereitung, wie I, II u. III, gaben 1,2237 Ammoniumplatinchlorid, entspr. 0,1425 NH_4O.

VII. 0,8804 Grm. desselben Salzes gaben 0,9510 Ammoniumplatinchlorid, entspr. 0,1108 NH_4O.

VIII. 0,7940 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,8670 Ammoniumplatinchlorid, entspr. 0,1010 NH_4O.

*) Journ. f. prakt. Chem. XCV, 136.

IX. 0,9120 Grm. desselben Salzes gaben 0,9880 Ammoniumplatinchlorid, entspr. 0,1150 NH_4O.

Es enthält daher das Salz in pC. :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Molybdänsäure	81,380	81,113	81,258	81,439	81,331	81,304
	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittel	
Ammon	12,754	12,585	12,720	12,609	12,667	

Damit stimmt die Formel überein :

	Berechnet	Gefunden
$3\,NH_4O$	12,913	12,667
$7\,MoO_3$	81,126	81,304
$4\,HO$	5,961	—

Zur Bestimmung der Molybdänsäure in I, IV und V wurde das gepulverte Salz im Platintiegel mäfsig geglüht, so, dafs eben der Boden des Tiegels zum schwachen Glühen kam. Obschon die Molybdänsäure bei Rothglühhitze flüchtig ist, hat man doch beim Einhalten jener Temperatur nicht im Mindesten die Gefahr eines Verlustes zu befürchten. Ich habe mich davon überzeugt durch wiederholte Versuche mit gewogenen Mengen reiner Molybdänsäure, die ich, sogar Stunden lang, in obiger Weise erhitzte, ohne den geringsten Gewichtsverlust wahrzunehmen. In II und III bestimmte ich die Säure durch Glühen des Salzes mit einer überschüssigen gewogenen Menge vollkommen reinen und unmittelbar vor dem Versuch nochmals schwach geglühten Bleioxydes. Der Glührückstand weniger dem angewandten Bleioxyd gab dann die Menge der Säure. Die analytischen Resultate, welche fast alle Chemiker, die das gewöhnliche Ammonsalz untersuchten, angeben, stimmen so ziemlich mit einander überein; nur eine Angabe macht davon eine Ausnahme. Dr. Maly*) nämlich hat ein unter ganz gleichen Umständen dargestelltes Salz analysirt und von den bisherigen ganz auffallend verschiedene Resultate erhalten, nach welchen er für dasselbe

*) Journ. f. prakt. Chem. LXXVIII, 326.

die Formel $NH_4O, 4MoO_3 + 2HO$ aufstellte. Da ich im Verlaufe meiner Untersuchungen auf kein derartiges Salz stiefs, und durch oft wiederholtes Auflösen von Molybdänsäure in Aetzammoniak und Krystallisirenlassen stets ein Salz von constanter obiger Zusammensetzung erhielt, fühlte ich mich veranlafst, jenes angebliche vierfach-saure Salz einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Es war mir diefs möglich, da in der Präparatensammlung des Laboratoriums des Herrn Professor Gottlieb jenes von Dr. Maly bereitete Salz vorhanden ist. Ich fand zunächst, dafs es, im Platinschälchen längere Zeit stark geglüht, sich nicht wie ein reines Ammonsalz der Molybdänsäure vollständig verflüchtigte, sondern selbst nach dem stärksten andauernden Glühen einen schmelzbaren deutlichen Rückstand hinterliefs. Das Salz enthält nebst Ammon, Molybdänsäure und Wasser noch Natron, und zwar letzteres in nicht unbeträchtlicher Menge, wie nachstehende quantitative Bestimmung zeigt :

1,638 Grm. des Salzes gaben 1,4088 Glührückstand (bei schwachem Glühen), und dieser, nach Abscheidung der Molybdänsäure mittelst Schwefelammonium und Salzsäure 0,2267 schwefelsaures Natron, welche 0,099 Natron, entsprechen. Es enthält somit 6,042 pC. Natron.

Dieser Natrongehalt stammt jedenfalls von der zur Bereitung des Salzes verwendeten Molybdänsäure her, die ohne Zweifel mit Natronsalz verunreinigt war. Man sollte doch voraussetzen, dafs es für einen Chemiker von grofser Wichtigkeit sei, besonders, wenn sich so auffallende Resultate zeigen, die verwendeten Materialien einer sorgfältigen Prüfung bezüglich ihrer Reinheit zu unterziehen. Andernfalls wäre es ein Leichtes, die Wissenschaft mit einer Anzahl imaginärer Salze jeder beliebigen Säure zu bereichern.

Das *Natronsalz* $3NaO, 7MoO_3 + 22HO$. — Dieses Salz wurde zuerst von Zenker*) dargestellt, durch Auflösen von Mo-

*) Journ. f. prakt. Chem. LVIII, 486.

lybdänsäure in einer Lösung von kohlensaurem Natron und Versetzen mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction. Er stellte dafür die Formel $4NaO, 9MoO_3 + 28HO$ auf. Delafontaine weist in seiner oben angeführten Abhandlung nach, dafs die procentische Zusammensetzung des Salzes am Besten der Formel $3NaO, 7MoO_3 + 22HO$ entspricht, welcher auch meine Bestimmungen sich am Meisten nähern. Delafontaine giebt an, durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung dieses Salzes zwar grofse, aber fast völlig undurchsichtige Krystalle erhalten zu haben. Ich erhielt diefs Salz immer in den schönsten Krystallen durch Behandlung von Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der zur Bildung des Salzes nöthigen Menge. Ein kleiner Ueberschufs von kohlensaurem Natron schadet nicht. Die bei freiwilliger Verdunstung aus dieser Lösung sich bildenden Krystalle waren stets vollkommen durchsichtig und erreichten oft eine Länge von zwei Zollen. Das Salz kann auch auf andere Weise erhalten werden, nämlich durch Behandlung von 1 Aequivalent des Salzes $NaO, 3MoO_3 + 7HO$ mit 1 Aequivalent kohlensaurem Natron in wässeriger Lösung. Es gaben :

I. 1,1502 Grm. kryst. Salz. 0,288 Wasser und 0,3132 schwefels. Natron = 0,1367 Natron.

II. 1,6879 Grm. kryst. Salz. 0,4228 Wasser und 0,4403 schwefels. Natron = 0,1923 Natron.

III. 1,0364 Grm. wasserfr. Salz. 0,3723 schwefels. Natron = 0,1625 Natron.

IV. 0,7923 Grm. wasserfr. Salz. 0,2826 schwefels. Natron = 0,1234 Natron.

V. 1,1605 Grm. des kryst. Salzes von einer zweiten Bereitung gaben 0,2895 Wasser und 0,3100 schwefels. Natron, entspr. 0,1354 Natron.

VI. 1,1907 Grm. desselben Salzes gaben 0,2975 Wasser und 0,2188 schwefels. Natron = 0,1393 Natron.

VII. 1,5662 Grm. des kryst. Salzes von anderer Darstellungsweise (aus dem Salze $NaO, 3\,MoO_3 + 7\,HO$ erhalten) gaben 0,3990 Wasser und 0,4197 schwefels. Natron = 0,1832 Natron.

In pC. enthält es demnach :

	I.	II.	V.	VI.	VII.	Mittel
Wasser	25,039	25,049	24,946	24,985	25,475	25,098
Natron	11,890	11,892	11,667	11,691	11,697	11,667

Diefs stimmt mit der Formel :

	Berechnet	Gefunden
$3\,NaO$	11,908	11,667
$7\,MoO_3$	62,740	—
$22\,HO$	25,352	25,098.

Das wasserfreie Salz enthält in pC. :

	III.	IV.	Mittel
Natron	15,679	15,574	15,626

Die Formel $3\,NaO, 7\,MoO_3$ verlangt 15,952 pC. Natron.

Das krystallisirte Salz verwittert an der Luft, wobei es 8 Aequivalente Wasser verliert.

1,6200 Grm. des Salzes gaben, nachdem sie so lange an der Luft, vor Staub geschützt, gelegen, bis das Gewicht constant blieb, einen Verlust von 0,1451, was 8,956 pC. Wasser oder 8 Aequivalenten entspricht.

Bei 100° getrocknet verliert es 21 Aequivalente Wasser.

0,9288 Grm. gaben bei dieser Temperatur getrocknet einen Verlust von 0,2235, gleich 24,06 pC., was 21 Aequivalenten Wasser entspricht.

Das letzte Aequivalent geht zwischen 120 und 130° fort.

Das Salz enthält kein durch Basen vertretbares Wasser. Behandelt man 1 Aequivalent in wässeriger Lösung mit 1, 2, 3 Aequivalenten kohlensaurem Natron, so wird eine entsprechende Menge in einfach-saures Salz verwandelt, während der andere Theil unverändert aus der Lösung krystallisirt. Nimmt man auf 1 Aequivalent des Salzes 4 Aequivalente kohlensaures Natron, so wird es vollständig in einfach-saures Salz übergeführt.

Das *Kalisalz* $3KO, 7MoO_3 + 4HO$. — Es wurde zuerst von Svanberg und Struve dargestellt, welche dafür die Formel $4KO, 9MoO_3 + 6HO$ aufstellten. Delafontaine wies auf den Isomorphismus dieses Salzes mit dem gewöhnlichen Ammonsalze hin und zeigte, dafs die Zusammensetzung besser der obigen Formel, als der von Svanberg und Struve angenommenen entspricht.

Das *Magnesiasalz* $3MgO, 7MoO_3 + 20HO$. — Diese Verbindung war bisher nicht bekannt. Ich erhielt sie durch freiwilliges Verdampfen einer Lösung des Salzes $MgO, MoO_3 + 7HO$, welche mit der entsprechenden Menge Salpetersäure, nämlich auf 7 Aequivalente des letzteren Salzes 4 Aequivalente Salpetersäurehydrat, versetzt war. Es krystallisirt in kleinen deutlichen Krystallen, welche dicke tafelförmige schiefe Prismen sind, die sich gern um ein Centrum zu Drusen vereinigen. Es ist durchsichtig, glasglänzend, in kaltem Wasser ziemlich leicht, noch leichter in heifsem löslich, luftbeständig. Beim Erhitzen bis zur Rothglühhitze verliert es alles Wasser, ohne dafs Molybdänsäure sich verflüchtigt. Das entwässerte Salz löst sich, wenn man zuerst mit Aetzammoniak in der Wärme behandelt und dann Salzsäure hinzufügt, vollständig auf.

Die Resultate der Analysen sind folgende :

I. 0,8181 Grm. gaben 0,1981 Wasser und 0,1913 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0689 Magnesia.

II. 0,7898 Grm. von einer anderen Bereitung gaben 0,1948 Wasser und 0,1899 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0684 Magnesia.

III. 1,1172 Grm. desselben Salzes gaben 0,2782 Wasser und 0,2568 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0925 Magnesia.

In pC. enthält es also :

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	8,426	8,660	8,279	8,455
Wasser	24,214	24,664	24,901	24,593

Daraus ergiebt sich die Formel :

	Berechnet	Gefunden
3 MgO	8,220	8,455
7 MoO_3	67,123	—
20 HO	24,657	24,593

Salze nach der allgemeinen Formel : $MO, 3\,MoO_3 + n\,HO$.

Diese interessante, wohl charakterisirte Gruppe von molybdänsauren Salzen zeichnet sich dadurch aus, dafs alle Glieder derselben, so wie sie sich aus ihren Lösungen abscheiden, abgesehen von der Farbe, ein gleiches äufseres Aussehen besitzen. Sie treten nämlich sämmtlich in blumenkohlartigen Massen auf, welche aus lauter zusammenhängenden Warzen von verschiedener Gröfse gebildet sind. Unter der Loupe erkennt man deutlich eine radialfaserige Structur dieser Warzen, welche, wie die mikroscopische Beobachtung lehrt, durch die centrale Anordnung zahlreicher, äufserst feiner, nadelförmiger Krystalle entstanden ist. Die Massen zeigen einen Seidenglanz. Aus verdünnten Lösungen setzen sich diese Salze gewöhnlich als voluminöse flockige Niederschläge ab, die aus einer verfilzten Masse von wirr durcheinanderliegenden nadelförmigen Krystallen bestehen. Die Salze dieser Gruppe haben ferner die allgemeine Eigenschaft, dafs sie in kaltem Wasser sehr schwer, dagegen ungemein leicht in heifsem Wasser löslich sind.

Es giebt eine allgemeine Methode für die Darstellung der hierher gehörigen Salze. Sie bilden sich nämlich immer, wenn man die kohlensauren Salze der betreffenden Basen mit Wasser und so viel Molybdänsäure kocht, dafs von der letzteren eine ziemliche Menge ungelöst bleibt, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überläfst. Das geeignetste Verhältnifs ist auf 1 Aequivalent Basis im kohlensauren Salz ungefähr 4 Aequivalente Molybdänsäure. Diese Lösungen

enthalten eigentlich anders zusammengesetzte Salze, durch deren Zersetzung beim freiwilligen Verdampfen erst die dreifach-sauren Salze entstehen. Ich erwähne diefs hier nur flüchtig und werde das Nähere darüber bei den vierfach-sauren Salzen anführen.

Die dreifach-sauren Salze entstehen auch, wenn man zur Lösung der anderen säureärmeren molybdänsauren Salze irgend eine Säure hinzusetzt, wenn letztere nicht in grofser Menge angewendet wird. In fast allen Lehrbüchern findet sich die Angabe, dafs in den Lösungen der molybdänsauren Salze durch Zusatz einer Säure Niederschläge von Molybdänsäure entstehen, die sich im Ueberschufs der angewandten Säuren wieder auflösen. Nach meinen Erfahrungen sind diese Niederschläge niemals Molybdänsäure, sondern immer säurereiche Salze, und zwar in vielen Fällen die der hier zu betrachtenden Gruppe.

Bisher waren von diesen Salzen das Natron-, Kali- und Ammonsalz bekannt; es gelang mir, die Reihe durch einige Glieder zu erweitern.

Das *Natronsalz* $NaO, 3MoO_3 + 7HO$. — Svanberg und Struve*) stellten es zuerst dar, indem sie zu einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurer Natronlösung Salzsäure tropfenweise hinzusetzten, so lange, als sich der jedesmal gebildete Niederschlag beim Umschütteln wieder auflöste. Es schied sich dann das Salz in Form eines voluminösen Niederschlages ab, der aus lauter äufserst feinen, nadelförmigen Krystallen bestand. Diefs ist nicht die einzige Entstehungsweise dieser Verbindung und ich kann deren mehrere angeben. Am Besten erhielt ich dieselbe durch Behandlung der Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem

*) Journ. f. pract. Chem. XLIV, 278.

Natron in der Kälte, und zwar so, dafs ich beide Substanzen in dem Verhältnisse von 1 Aequivalent kohlensaurem Natron auf etwas mehr als 3 Aequivalente Molybdänsäure anwendete. Unter lebhaftem Aufbrausen entweicht die Kohlensäure und ein Theil der Molybdänsäure bleibt ungelöst. Nach dem Filtriren scheidet sich das Salz bei dem freiwilligen Verdampfen in der oben beschriebenen Form ab. Die Molybdänsäure mufs sehr rein und eine solche sein, bei deren Darstellung keine starke Hitze angewendet wurde. Das Salz entsteht ferner, wenn man Molybdänsäure in eine kochende Lösung entweder von kohlensaurem Natron oder des Salzes $3\,NaO, 7\,MoO_3 + 22\,HO$ so lange einträgt, als sie sich noch löst, filtrirt und freiwillig verdampfen läfst. Auch erhält man dieselbe Verbindung, wenn man zur Lösung des Salzes $3\,NaO, 7\,MoO_3 + 22\,HO$ Essigsäure in ziemlichem Ueberschufs zusetzt und die Lösung sich selbst überläfst. Endlich entsteht das dreifach-saure Salz auch aus dem achtfach-sauren, wenn man zu dessen Lösung, auf 1 Aequivalent desselben, 1 oder 2 Aequivalente kohlensaures Natron zusetzt, beim freiwilligen Verdampfen.

Das durch Behandlung von Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Kälte dargestellte Salz gab folgende Resultate bei der Analyse :

I. 1,3262 Grm. gaben 0,2704 Wasser.

II. 0,9915 „ „ 0,2036 „

III. 0,9126 „ „ 0,1862 „ und 0,2101 schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0917 Natron.

IV. 1,0414 Grm. von zweiter Bereitung gaben 0,2124 Wasser und 0,2416 schwefelsaures Natron, entsprechend 0,1054 Natron.

V. 0,8228 Grm. desselben Salzes gaben 0,1664 Wasser und 0,1914 schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0836 Natron.

In pC. :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Natron	—	—	10,051	10,120	10,155	10,108
Wasser	20,389	20,535	20,403	20,395	20,223	20,389

Dieſs giebt die Formel :

	Berechnet	Gefunden
NaO	10,197	10,108
$3MoO_3$	69,080	—
7 HO	20,723	20,389

Die Analyse des aus dem Salze $3NaO, 7MoO_3 + 22HO$ mittelst Essigsäure erhaltenen lieferte folgende Daten :

I. 0,8495 Grm. gaben 0,1780 Wasser und 0,2003 schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0874 Natron.

II. 0,496 Grm. gaben 0,1007 Wasser und 0,1173 schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0512 Natron.

In pC. :

	I.	II.	Mittel
Natron	10,288	10,322	10,305
Wasser	20,953	20,302	20,627

was mit obiger Formel übereinstimmt.

Bei 100° verliert es nahezu eben so viel Wasser, wie bei 120°.

0,7236 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,1225 Verlust = 16,93 pC. Wasser.

1,0416 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,1791 Verlust = 17,19 pC. Wasser.

Im Mittel verlor es also bei 100° 17,06 pC. Wasser.

Bei 120° hält das Salz noch 1 Aequivalent Wasser zurück.

0,7236 Grm. gaben bei 120° getrocknet 0,1255 Verlust, entsprechend 17,35 pC. Wasser.

1,0416 Grm. gaben bei 120° getrocknet 0,1822 Verlust, entsprechend 17,5 pC. Wasser.

Im Mittel verlor es also bei 120° 17,425 pC. Wasser, welches 6 Aequivalenten entspricht.

Dieses Natronsalz scheint, wie überhaupt alle Salze dieser Gruppe, zu den constantesten Verbindungen der Molybdänsäure mit Basen zu gehören.

Es zeichnet sich durch ein interessantes Verhalten aus. Schon die Löslichkeitsverhältnisse sind sehr eigenthümlich.

Während es in kaltem Wasser schwer löslich ist, löst es sich in heifsem Wasser ungemein leicht und in grofser Menge auf. Annähernde Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° führten zu nachstehenden Ergebnissen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs das Salz in solcher Menge mit Wasser bei der betreffenden Temperatur behandelt wurde, dafs eine gesättigte Lösung entstand und noch ein grofser Theil des Salzes ungelöst blieb. Ein gewogene Menge der gesättigten Lösung wurde abgedampft, und durch Glühen des Rückstandes die Menge des darin enthaltenen wasserfreien Salzes bestimmt.

I. 22,466 Grm. einer bei 20° gesättigten Lösung gaben 0,6638 wasserfreies Salz, welche 0,8373 wasserhaltigem Salz entsprechen. 22,466Grm.der Lösung enthielten somit 0,8373 Salz; daher lösten 21,6287 Wasser 0,8373 Salz, oder 100 Theile Wasser lösten 3,871 Theile Salz.

II. 13,8667 Grm. bei 20° gesättigter Lösung gaben 0,4111 wasserfreies Salz, welche 0,5186 wasserhaltigem Salz entsprechen. 13,3481 Wasser lösten somit 0,5186 Salz oder 100 Theile Wasser 3,885 Theile des Salzes.

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 3,878 Theile Salz auf 100 Theile Wasser.

I. 3,305 Grm. einer bei 100° gesättigten Lösung gaben 1,5109 wasserfreies Salz, entsprechend 1,906 wasserhaltigem Salz. Auf 1,399 Wasser kommen daher 1,906 Salz, oder 100 Theile Wasser von 100° lösten 136,2 Theile des Salzes.

II. 3,3246 Grm. der bei derselben Temperatur gesättigten Lösung gaben 1,5297 wasserfreies Salz, entsprechend 1,93 des wasserhaltigen Salzes. 1,3946 Wasser lösten somit 1,93, oder 100 Theile Wasser 138,4 Theile des Salzes.

Während also bei 20° 100 Theile Wasser nur 3,878 Theile des Salzes lösen, lösen 100 Theile Wasser bei 100° ungefähr 137 Theile, also beiläufig 35 mal mehr als bei 20°.

Sehr merkwürdig ist folgendes Verhalten: Aus einer heifs bereiteten concentrirten Lösung scheidet sich bei lang-

samem freiwilligem Verdampfen das Salz in der beschriebenen krystallinischen Form mit 7 Aequivalenten Wasser ab, und es ist, wie gesagt, in kaltem Wasser schwer löslich. Läfst man dagegen ganz kleine Mengen freiwillig verdampfen, wobei die Verdunstung rascher geht, und zwar in der Weise, dafs man einzelne Tropfen der concentrirten Lösung auf eine Glasplatte fallen läfst, so erstarrt nach einiger Zeit jeder Tropfen zu einer durchsichtigen, spröden, amorphen, gummiartigen Masse, die in kaltem Wasser vollständig und leicht löslich ist. Diefs gelingt besonders gut in Räumen, deren Luft trocken ist und circulirt, wie z. B. in Localen, die mittelst Luftheizung erwärmt werden. An feuchter Luft gelingt der Versuch nur schwierig, wohl aber, wenn man die Glasplatte mit der aufgetropften Lösung einem Luftzuge aussetzt, oder, jedoch minder gut, wenn man sie auf etwa 30 bis 35° erwärmt. Dieses so erhaltene amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Salz enthält Natron und Molybdänsäure in demselben Verhältnisse, wie das krystallisirte, besitzt jedoch einen geringeren Wassergehalt.

0,8600 Grm. desselben gaben 0,1166 Wasser = 13,558 pC., welche Menge etwa 4 Aequivalenten entsprechen würde, die 13 pC. fordern. Das krystallisirte Salz enthält aber über 20 pC. Wasser.

Ganz gleich verhalten sich die übrigen Salze dieser Gruppe, wie ich bei einzelnen derselben zeigen werde.

Zur Erklärung dieses Verhaltens liegt die Annahme am Nächsten, dafs diese Salze in zwei verschiedenen Modificationen auftreten können, einer in kaltem Wasser schwer löslichen krystallinischen, und einer leicht löslichen amorphen mit kleinerem Wassergehalt. Aehnliches kommt bei den vierfach-sauren Salzen vor*).

*) Ich mufs hier einer Verbindung erwähnen, welche aus dem dreifach-sauren Natronsalz durch Einwirkung reducirender Substanzen

Das *Kalisalz* $KO, 3MoO_3 + 3HO$, von Svanberg u. Struve zuerst dargestellt, entsteht häufig bei der Zersetzung anderer

---

erhalten werden kann. Um zu sehen, ob dieses Natronsalz sich gegen Wasserstoffgas analog verhalte, wie das sogenannte saure wolframsaure Natron, behandelten Svanberg und Struve ersteres Salz mit Wasserstoff in der Glühhitze (Journ. f. pract. Chem. XLIV, 279), gelangten aber nicht zu einem der Wolframverbindung analogen Körper, sondern zu einer niederen Oxydationsstufe des Molybdäns. Ich versuchte den Weg einzuschlagen, den, nach Wöhler, Wright (Journ. f. pract. Chem. LIV, 136) beim wolframsauren Salze befolgte, nämlich die Behandlung mit Zinn, erzielte jedoch keinen Erfolg. Es ist mir aber gelungen, mit Zink eine partielle Reduction zu bewirken und kleine, sehr schöne Krystalle zu erhalten, die in ihrem Verhalten grofse Aehnlichkeit mit der erwähnten Wolframverbindung zeigen. Man verfährt bei der Darstellung am Besten folgendermafsen: Dreifach-molybdänsaures Natron wird in einem Porcellantiegel geschmolzen, und in die geschmolzene Masse, welche nicht höher erhitzt wird, als eben zum Schmelzen nöthig ist, Zink in kleinen Stückchen eingetragen (auf 3 Theile des Salzes etwa 1 Theil Zink). Nachdem alles Zink eingetragen, erhitzt man noch so lange, bis die ganze Masse von der entstandenen Substanz, deren Bildung vom Zink ausgeht, erfüllt und fast ganz fest geworden ist. Nach dem Erkalten behandelt man abwechselnd mit Kalilauge und Salzsäure wiederholt in der Wärme, wodurch alles unzersetzte Salz und überschüssige Zink entfernt wird, und wascht schliefslich mit Wasser. Es bleiben kleine prächtige Krystalle, Prismen, zurück, welche eine dunkelblauviolette Farbe und lebhaften Metallglanz besitzen, und im Ansehen etwa sublimirtem Indigo ähnlich sind. Unter dem Mikroscope zeigen sie sich durchscheinend und in durchfallendem Lichte hellviolettroth gefärbt. Von Kalilauge und Salzsäure werden sie selbst beim Kochen nicht angegriffen, sehr leicht jedoch von Salpetersäure, welche sie bei mäfsigem Erwärmen in ein weifses Pulver verwandelt. Wie das wolframsaure Wolframoxydnatron sind auch diese Krystalle gute Leiter der Electricität, indem sie sich in einer Kupfervitriollösung bei Berührung mit Zink rasch verkupfern. Ich hielt den Körper nach diesem Verhalten Anfangs für die der Wolframverbindung analoge Molybdänverbindung, gelangte aber bei näherer Untersuchung zur Ueberzeugung, dafs er keine Spur von Natron enthält, sondern

Kalisalze der Molybdänsäure, von denen die meisten eine grofse Neigung haben, unter Bildung jenes dreifach-sauren

---

eine Verbindung des Molybdäns mit Sauerstoff ist. Er besteht aus 1 Aequivalent Molybdän und 2 Aequivalenten Sauerstoff, ist also derselbe Körper, den Svanberg und Struve durch Einwirkung des Wasserstoffes auf das dreifach-saure Natronsalz als braunes Pulver erhielten.

Die Ermittelung der Zusammensetzung bietet keine Schwierigkeiten dar, da die Krystalle, wie erwähnt, durch Salpetersäure zerstört werden, welche sie in Molybdänsäure verwandelt. Die Krystalle wurden zerrieben und eine gewogene Menge wurde im Platintiegel vorsichtig mit Salpetersäure erwärmt, der Ueberschufs letzterer Säure verdampft, bis zu beginnender Rothglühhitze erhitzt und die Gewichtszunahme bestimmt. Es gaben :

0,6918 Grm. 0,7767 Molybdänsäure, also 100 Th. 112,27 Th. Molybdänsäure.

0,8305 Grm. 0,9337 Molybdänsäure, also 100 Th. 112,42 Th. Molybdänsäure.

Die Formel MoO_2 verlangt auf 100 Theile MoO_2 112,9 Theile MoO_3.

Die etwas zu gering ausgefallene Gewichtszunahme mag davon herrühren, dafs ich das Präparat nicht in absolut reinem Zustande erhielt, da mir kein vollkommen reines Zink zu Gebote stand. Ich konnte mit Hülfe der Loupe deutlich unter den Krystallen eine äufserst geringe Menge eines unkrystallinischen schwarzgrauen Pulvers wahrnehmen, welches weder durch den oben beschriebenen Reinigungsprocefs, noch durch Abschlämmen wegzubringen war. Höchst wahrscheinlich dürfte dieser Körper Blei sein, weil das benutzte Zink mit einer geringen Menge jenes Metalles verunreinigt war.

Svanberg und Struve hielten diese Verbindung des Molybdäns für molybdänsaures Molybdänoxydul, zusammengesetzt nach der Formel MoO, MoO_3. Es steht jedoch der Annahme Nichts entgegen, dafs dieselbe das Oxyd MoO_2 sei. Die Existenz des Molybdänoxyduls = MoO ist in neuerer Zeit ziemlich problematisch geworden, während das Bestehen der Verbindung MoO_2 erwiesen ist. Das Verhalten gegen Kali, welches Svanberg und Struve angeben, dafs nämlich bei Behandlung mit demselben molybdänsaures Kali gebildet wird, läfst wohl den Schluſs zu, die Molybdänsäure sei bereits in der Verbindung vorhanden. Dieser Schluſs hat aber keine gröfsere Berechtigung

Salzes zu zerfallen. Auf bequeme Weise erhält man es, wenn man Molybdänsäure mit kohlensaurem Kali (auf 1 Aequivalent kohlensaures Kali 2 Aequivalente Molybdänsäure) zusammenschmilzt und die erkaltete Masse wiederholt mit Wasser auskocht. Sie löst sich nach und nach auf, in der Lösung beginnt aber sehr rasch die Zersetzung und in kurzer Zeit hat sich so viel dreifach-molybdänsaures Kali als voluminöser Niederschlag gebildet, dafs die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht.

Das Salz ist in heifsem Wasser weit weniger löslich, als das entsprechende Natronsalz, verhält sich auch in Bezug auf das Zurückhalten von Wasser bei höherer Temperatur anders, indem es schon bei 100° alles Wasser verliert.

0,9895 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0917, welche 9,267 pC. entsprechen.

0,8156 Grm. gaben beim Glühen 0,0776 Wasser, entsprechend 9,514 pC.

Nach der Berechnung aus der Formel enthält das Salz 9,503 pC. Wasser.

Das *Magnesiasalz* $MgO, 3MoO_3 + 10HO$. Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung des Salzes $MgO, MoO_3 + 7HO$ mit einem Ueberschufs von Essigsäure und freiwilliges Verdunsten. Das erhaltene Salz wurde mit kaltem Wasser gewaschen und durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet. Bezüglich der Form und Löslichkeit dieses Salzes, so wie der folgenden dieser Reihe, gilt das früher über das allgemeine Verhalten der Salze dieser Gruppe Gesagte.

---

als der, dafs die Molybdänsäure dabei durch Oxydation erst aus dem Oxyde MoO_2 entstanden ist. Es kann diefs ja recht gut eine jener für viele Fälle erwiesenen oxydirenden Wirkungen des Kali's sein, hervorgerufen durch das Streben dieser starken Base, mit der Säure, deren Entstehung aus dem Oxyde möglich ist, ein Salz zu bilden.

Die Zusammensetzung wurde festgestellt nach folgenden analytischen Daten :

I. 0,8011 Grm. gaben 0,2219 Wasser und 0,1429 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0515 Magnesia.

II. 0,9237 Grm. gaben 0,2561 Wasser und 0,1654 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0596 Magnesia.

III. 1,2847 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,3569 Wasser und 0,2275 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,082 Magnesia.

In 100 Theilen enthält also das Salz :

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	6,428	6,452	6,382	6,421
Wasser	27,699	27,725	27,781	27,735

Diefs entspricht der Formel : $MgO, 3MoO_3 + 10HO$.

	Berechnet	Gefunden
MgO	6,250	6,421
$3MoO_3$	65,625	—
10 HO	28,125	27,735

Das *Kalksalz* $CaO, 3MoO_3 + 6HO$. Dieses Salz, sowie die nachfolgenden, wurde nach der oben angegebenen allgemeinen Methode der Darstellung dieser Verbindungen erhalten. Zur Bestimmung des Kalkes kam ein ähnliches Verfahren zur Anwendung, wie bei der Aufschliefsung der schwefelsauren alkalischen Erden, nämlich Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. Der erhaltene kohlensaure Kalk wurde durch starkes Glühen in Aetzkalk verwandelt und dieser gewogen.

I. 1,1788 Grm. gaben 0,2197 Wasser und 0,1108 Kalk.

II. 1,0167 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,1865 Wasser und 0,0990 Kalk.

In 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel
Kalk	9,399	9,737	9,568
Wasser	18,635	18,343	18,489

Diefs entspricht der Formel : $CaO, 3MoO_3 + 6HO$.

	Berechnet	Gefunden
CaO	9,589	9,568
$3\,MoO_3$	71,918	—
6 HO	18,493	18,489

Das *Zinksalz* $ZnO, 3\,MoO_3 + 10\,HO$. Das Zinkoxyd wurde von der Molybdänsäure durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron, Behandeln mit heifsem Wasser u. s w., wobei es als Oxyd zurückbleibt, getrennt.

I. 1,115 Grm. gaben 0,2894 Wasser und 0,1328 Zinkoxyd.

II. 1,114 „ „ 0,2878 „ „ 0,1325 „

III. 1,3896 „ von anderer Bereitung gaben 0,3601 Wasser und 0,1637 Zinkoxyd.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel
Zinkoxyd	11,910	11,894	11,780	11,861
Wasser	25,955	25,834	25,914	25,901

Daher die Zusammensetzung :

	Berechnet	Gefunden
ZnO	11,920	11,861
$3\,MoO_3$	61,656	—
10 HO	26,424	25,901

Das *Kobaltsalz* $CoO, 3\,MoO_3 + 10\,HO$. Die Farbe des Salzes ist rosenroth. Das Kobaltoxydul wurde in der Weise bestimmt, dafs das Salz mit kohlensaurem Natron geschmolzen, der nach dem Behandeln mit Wasser zurückbleibende Rückstand durch ziemlich starkes Glühen bis zu constantem Gewicht in die Verbindung Co_3O_4 übergeführt wurde. Es gaben :

I. 1,3027 Grm. 0,3420 Wasser und 0,1503 Co_3O_4, entsprechend 0,1403 CoO.

II. 1,2922 Grm. 0,3394 Wasser und 0,1511 Co_3O_4, entsprechend 0,1410 CoO.

III. 1,1885 Grm. von zweiter Bereitung 0,3115 Wasser und 0,1418 Co_3O_4, entsprechend 0,1323 CoO.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel
Kobaltoxydul	10,769	10,911	11,131	10,937
Wasser	26,253	26,265	26,209	26,242

Daher die Zusammensetzung :

	Berechnet	Gefunden
CoO	11,084	10,937
$3MoO_3$	62,242	—
10 HO	26,674	26,242.

Das *Kupfersalz* $CuO, 3MoO_3 + 9HO$. — Das Kupferoxyd wurde bei I und II durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, wobei es als Rückstand bleibt, abgeschieden, bei III durch Kochen des Salzes mit Kalilauge im Ueberschufs. Letztere Methode lieferte ein günstigeres Resultat, während es bei der ersteren, wie ersichtlich, etwas zu gering ausfiel. Das Salz hat eine sehr helle blaue Farbe. Es gaben :

I. 1,0590 Grm. 0,2625 Wasser und 0,1236 Kupferoxyd.
II. 1,2611 „ 0,3080 „ „ 0,1455 „
III. 1,1632 „ von zweiter Bereitung 0,1400 Kupferoxyd.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel
Kupferoxyd	11,671	11,537	12,035	11,748
Wasser	24,787	24,423	—	24,605.

Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung :

	Berechnet	Gefunden
CuO	12,005	11,748
$3MoO_3$	63,502	—
9 HO	24,493	24,605.

Das *amorphe Salz*, auf die beim Natronsalz angegebene Weise erhalten, eine gummiartige, hell-grünblau gefärbte, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse darstellend, gab folgende Resultate :

I. 1,1283 Grm. gaben 0,2124 Wasser, entspr. 18,82 pC., und 0,1427 Kupferoxyd.
II. 1,2306 Grm. gaben 0,2288 Wasser, entspr. 18,59 pC.

Das wasserfreie Salz enthält somit 15,580 pC. Kupferoxyd. Die Formel $CuO, 3MoO_3$ verlangt 15,899 pC. Kupferoxyd. Der Wassergehalt würde $6\frac{1}{2}$ Aeq. entsprechen.

(Der Schluſs der Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber die Synthese des Methylallyls;

von *A. Wurtz* *).

Ich habe vor einigen Jahren gezeigt, dafs das Zinkäthyl auf das Allyljodür einwirkt, unter Bildung von Jodzink und verschiedener Kohlenwasserstoffe, unter welchen das von mir isolirte und untersuchte Aethylallyl $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} = C_5H_{10}$, welches dieselbe Zusammensetzung wie das Amylen besitzt, aber, wie ich mich seitdem überzeugt habe, mit diesem Kohlenwasserstoff isomer ist. Ich habe verschiedene Versuche gemacht, das zur Hervorbringung dieses neuen Kohlenwasserstoffes angewendete Verfahren zu verallgemeinern, von der Ansicht geleitet, dafs solche synthetische Versuche einiges Licht werfen könnten auf die Erzeugung der homologen Kohlenwasserstoffe und auf einige unter den die Isomerie betreffenden Fragen, welche in der neueren Chemie eine so grofse Rolle spielen. — Ich will hier das Resultat dieser Versuche mittheilen. Nach dem Erhitzen von Zinkäthyl mit gebromtem Propylen im Wasserbade beobachtete ich Nichts von einer Ausscheidung von Bromzink; die Einwirkung zwischen diesen beiden Körpern, hat sie überhaupt statt, geht also nur sehr langsam vor sich. Ich hatte andererseits auch keinen besseren Erfolg bei dem Versuche, in dem Aethylenbromür durch Erhitzen desselben mit Zinkäthyl die zwei Atome Brom durch zwei AtomeAethyl zu ersetzen. Bekanntlich haben Friedel und Ladenburg ein schönes Resultat erlangt durch Anwendung dieses Verfahrens auf das Methylchloracetol, welches bei der Einwirkung auf Zinkäthyl seine beiden Atome Chlor gegen zwei Atome Aethyl austauscht.

*) Compt. rend. LXIV, 1088.

Ich habe constatirt, dafs das Zinkmethyl auf das Allyljodür weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° einwirkt. Eine energische Einwirkung geht hingegen vor sich, wenn man dem Gemische einige Stücke Natrium zusetzt und auf 120° erhitzt. Als in solcher Weise 42 Grm. Allyljodür mit 14 Grm. Zinkmethyl und Natrium in sehr starken Röhren erhitzt wurden, widerstanden einige der letzteren dem ungemein grofsen, im Innern derselben sich entwickelnden Druck. Die darin enthaltene Substanz war fest geworden und hatte sich in mehreren dieser Röhren geschwärzt; in einer einzigen Röhre war sie farblos geblieben. Als diese Röhre, nach starkem Erkalten, geöffnet wurde, entwich aus ihr bei gelindem Erwärmen ein sehr flüchtiger Kohlenwasserstoff, welcher verdichtet und dann mit Jodwasserstoffsäure verbunden wurde. Die gegen 115° übergehende Jodwasserstoffsäure-Verbindung gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_4H_8, HJ entsprechen *). Es wurde nur eine sehr kleine Menge von derselben erhalten. Doch bleibt es festgestellt, dafs ein mit dem Butylen identischer oder isomerer Kohlenwasserstoff entsteht, wenn Allyljodür auf Natriummethyl einwirkt.

Eine gröfsere Menge dieses Kohlenwasserstoffes konnte ich durch Anwendung eines Verfahrens erhalten, welches ich vor längerer Zeit zur Synthese der Kohlenwasserstoffe angegeben hatte und welches darin besteht, ein Gemische von Jodwasserstoffsäure-Aethern mit Natrium zu erhitzen. Ich hatte dieses Verfahren früher angewendet zur Darstellung derjenigen Kohlenwasserstoffe, welche man als *gemischte Radicale* bezeichnet hat. In angemessener Weise abgeändert

---

*)

	Gefunden	Berechnet
C	26,07	26,17
H	4,90	4,89

kann es auch zur Realisirung anderer Synthesen dienen, wie diefs in der letzten Zeit die schönen Arbeiten von Fittig und Tollens über die Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe bewiesen haben. Ich erhielt ein Methylallyl, welches genau die Zusammensetzung des Butylens ergab, durch Erhitzen eines Gemisches von Methyljodür und Allyljodür, welches mit seinem zweifachen Volume wasserfreien Aethers verdünnt war, mit Natrium. Man erhitzt dieses Gemische, in kleinen sehr starken Kolben, während einiger Stunden im Wasserbade; nach beendigter Einwirkung erkaltet man die Kolben sehr stark, öffnet sie, und bringt sie rasch in Verbindung mit einer bis auf — 12° erkalteten Vorlage. Man erwärmt alsdann, bis der Aether übergegangen ist. Die ätherische Flüssigkeit wird in der Kälte mit Brom gesättigt, zur Wegnahme des überschüssigen Broms mit Kali geschüttelt, und dann der Destillation unterworfen. Nachdem der Aether übergegangen ist, destillirt man die Bromverbindungen im luftverdünnten Raume. Man unterbricht die Destillation, wenn das Thermometer, unter einem Drucke von 10 CM. Quecksilberhöhe, 100° zeigt. Der Rückstand wird bei dem Erkalten fest; er ist Diallyltetrabromür. Die übergegangenen Bromverbindungen werden der fractionirten Destillation unterworfen. Alles geht zwischen 140 und 170 bis 180° über, der gröfsere Theil zwischen 155 und 165°. Als dieser Theil noch einmal destillirt wurde, liefs sich eine ganz farblose Bromverbindung abscheiden, welche unter 0,7549 Meter Druck zwischen 156 und 159° überging und genau die Zusammensetzung und den Siedepunkt des Butylenbromürs ergab *). Diese Flüssigkeit ist leichtbeweglich; sie reizt die Augen;

*)

	I.	II.	III.	IV.	$C_4H_8Br_2$
C	22,16	22,68	21,81	22,67	22,22
H	3,67	3,92	3,67	3,87	3,70
Br	—	73,64	—	—	74,08

ihr spec. Gewicht wurde bei $0^0 = 1{,}8299$ gefunden. Eine andere Probe, deren Siedepunkt bei 156^0 lag und auf welche sich die S. 236 unter II angegebene Analyse bezieht, hatte bei 0^0 das spec. Gewicht $= 1{,}8119$.

Diese Bromverbindung wird durch Natrium ziemlich rasch zersetzt, wenn man sie mit diesem Metall in zugeschmolzenen Röhren auf 100^0 erhitzt. Nach beendigter Zersetzung ist die Flüssigkeit verschwunden und die Röhren enthalten eine weifse trockene Masse. Auf -12^0 erkaltet lassen sie bei dem Oeffnen Gase entweichen. Diese Gasentwickelung dauert fort, wenn man sie auf die gewöhnliche Temperatur kommen läfst und dann bis 30^0 erwärmt. Die entweichenden Gase können in Röhren, welche auf -12^0 erkaltet sind, zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Diese geht zwischen -4 und $+8^0$ über. (Bei einem anderen Versuche ging sie zwischen -6 und $+6^0$ über; das Thermometer tauchte in die Flüssigkeit.) Sie vereinigt sich leicht mit Jodwasserstoffsäure zu einer Verbindung, welche bei einer merklich constanten Temperatur, 116 bis 118^0 (die letzten Portionen bei 122^0), übergeht und welche genau die Zusammensetzung der Jodwasserstoffsäure-Verbindung des Butylens besitzt *). Dieser Körper hat bei 0^0 das spec. Gewicht 1,643; de Luynes giebt für die Jodwasserstoffsäure-Verbindung des Butylens das spec. Gewicht bei 0^0 zu 1,632 und den Siedepunkt zu 118^0 an.

Der durch Addition des Methyls zum Allyl:

$$\left.\begin{matrix}CH_3J\\C_3H_5J\end{matrix}\right\} + Na_2 = 2\,NaJ + \left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_5\end{matrix}\right\},$$

hervorgebrachte Kohlenwasserstoff bildet also mit Brom und mit Jodwasserstoffsäure Verbindungen, welche die Siedepunkte

---

*)

	gefunden	C_4H_8, HJ
C	26,13	26,14
H	5,22	4,88

der Brom- und der Jodwasserstoffsäure-Verbindung des Butylens besitzen. Dürfen wir hieraus schliefsen, dafs das Methylallyl mit dem Butylen aus dem Butylalkohol identisch ist? Eine solche Schlufsfolgerung wäre gewagt, gegenüber der Thatsache, dafs der durch die Einwirkung von Natrium auf die Bromverbindung frei gemachte Kohlenwasserstoff bei einer merklich niedrigeren Temperatur siedet, als das Butylen. Ich beabsichtigte, die Bromverbindung des wahren, aus Butylalkohol dargestellten Butylens derselben Behandlung zu unterwerfen und den so zu erhaltenden Kohlenwasserstoff mit dem hier beschriebenen zu vergleichen.

Ueber einige Doppelsalze des Uranidsulfits; von *Ludwig Scheller* aus Warschau.

Die schwefligsauren Salze des Urans sind wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Unter Anderen hat Girard (diese Annalen LXXXI, 366) eine Combination des Uranoxyds mit schwefliger Säure beschrieben, und damit nachgewiesen, dafs die schweflige Säure das Uranoxyd nicht zu desoxydiren vermag. Er bekam eine Verbindung in Form eines krystallinischen Niederschlags, wenn er in Wasser suspendirtes Uranoxydhydrat durch Durchleiten eines Stromes von schwefliger Säure löste, und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überliefs. Eine ähnliche Verbindung beschreibt auch Berthier (Ann. de chim. et phys. 1843, VII, 76). Er versuchte das Uran von anderen Metallen dadurch zu trennen, dafs er die Lösung der verschiedenen Metalle mit schwefligsaurem Ammonium versetzte und die Flüssigkeit dann bis zum Sieden erhitzte. Das Uran fällt

dann als schwefligsaures Salz nieder. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist noch nicht studirt, Girard begnügte sich mit der einfachen Bestätigung von Berthier's Beobachtungen. Bei der grofsen Neigung des Urans, Doppelsalze zu bilden, lag die Vermuthung nahe, es müfste sich hier ein Ammoniumdoppelsalz des schwefligsauren Urans abscheiden. In der That enthält der Niederschlag, den man bekommt, wenn man eine schwach saure Lösung von Uranoxyd mit schwefligsaurem Ammonium fällt, Ammoniak. Es schien mir daher nicht ohne Interesse, die schwefligsauren Doppelsalze des Urans näher zu studiren. Folgende sind mir darzustellen gelungen :

Uranidkaliumsulfit (schwefligsaures Uran-Kalium) wird erhalten, indem man nach Malaguti frisch bereitetes Uranidhydrat in Wasser suspendirt und so lange schweflige Säure durchleitet, bis sich alles gelöst, und sich also eine concentrirte Lösung von Uranidsulfit gebildet. Man versetzt die klare Lösung mit einer stark sauren Lösung von Kaliumsulfit. Es fällt sogleich ein gelbes Pulver wieder, welches auf einem Filter schnell gesammelt, gepreſst und über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet wird. Das so bereitete Salz enthält 1 bis 2 Molecule Wasser, welche es jedoch erst bei einer so hohen Temperatur verliert, dafs das Salz selbst sich zersetzt. Aus diesem Grunde habe ich auch die Analysen auf wasserfreies Salz bezogen angegeben. Die Analysen gaben folgendes Resultat :

	berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}SO\\U\\KH\end{matrix}\right\}O^5$	gefunden
U	58,79	58,80
K	9,61	8,98
S	7,84	7,63
H	0,24	—
O	23,52	—
	100,00.	

Uranidnatriumsulfit. — Wird durch Vermischen der Lösungen von Uranidsulfit mit Natriumsulfit erhalten. Alles vom Kaliumsalze Gesagte bezieht sich auch auf das Natriumsalz. Dasselbe ist löslicher als das Kaliumsalz, und nur aus ganz concentrirten Lösungen fällt es gleich nieder, sonst erst nach einiger Zeit; Erwärmen des Salzes befördert die Fällung.

Das wie das Kaliumsalz getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat :

	berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}SO\\U\\NaH\end{matrix}\right\}O^5$	gefunden
U	61,23	61,03
Na	5,87	5,72
S	8,16	7,95
H	0,25	—
O	24,49	—
	100,00.	

Uranidammoniumsulfit. — Ebenso wie die vorhergehenden durch Wechselzersetzung von Uranidsulfit mit Ammoniumsulfit erhalten. In Bezug auf die Löslichkeit mit dem Kaliumsalz übereinstimmend. In reinem Wasser scheint nur das Natriumsalz löslich zu sein, alle drei aber sind in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure mehr oder weniger löslich, am Löslichsten das Natriumsalz, sehr schwer löslich das Kaliumsalz, die Mitte haltend das Ammoniumsalz. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab, wie bei den vorhergehenden Salzen, 1 bis 2 H^2O, weshalb ich auch bei diesem die Analysen auf wasserfreies Salz bezogen angebe.

Das Resultat ist folgendes :

	berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}SO\\U\\NH^4,H\end{matrix}\right\}O^5$	gefunden
U	62,02	61,41
NH^4	4,65	4,98
S	8,27	7,71
H	0,26	—
O	24,80	—
	100,00.	

Carlsruhe, chem. Laboratorium des Polytechnikums, Juli 1867.

Ueber einen mit dem Aethylamyläther isomeren Aether : das Amylenäthylat, und Beobachtungen bezüglich der Bildung der gemischten Aether;

von *Reboul* und *Truchot**).

Indem sie das Hexylchlorür, das sie durch Behandlung des aus Erdöl abgeschiedenen Hexylwasserstoffs mit Chlor erhalten hatten, mit alkoholischer Kalilösung behandelten, hatten Pelouze u. Cahours ein Oel erhalten, aus welchem sich durch fractionirte Destillation leicht eine grofse Menge Hexylen abscheiden liefs. Andererseits gibt bekanntlich das Amylchlorür unter denselben Umständen Aethylamyläther, und es drängt sich die Frage auf, weshalb die Reaction für zwei homologe und in der Reihe unmittelbar neben einander stehende Verbindungen so verschieden ist. Die Analogie der Constitution und der Reactionen der Verbindungen $C_nH_{2n+1}Cl$

*) Compt. rend. LXIV, 1243.

läfst vermuthen, dafs eine solche Verschiedenheit nicht stattfinde, und diefs ist in der That der Fall. Das Hexylchlorür giebt bei der Zersetzung durch alkoholische Kalilösung zwar allerdings, indem es 1 Mol. Chlorwasserstoffsäure verliert, Hexylen C_6H_{12}, aber es giebt auch, in nahezu äquivalenter Menge, einen gemischten Aether, den Aethylhexyläther, in Folge einer ganz analogen gegenseitigen Zersetzung, wie die den Aethylamyläther hervorbringende ist. Dieser Aether ist übrigens leicht zu isoliren. Wenn man das rohe Product der Einwirkung der Destillation unterwirft, so geht zuerst Hexylen über; dann steigt der Siedepunkt rasch bis gegen 130°. Zwischen 130 und 135° geht der gemischte Aether über; man befreit ihn von der kleinen Menge des ihn begleitenden, der Zersetzung durch die Kalilösung entgangenen Hexylchlorürs in der Art, dafs man ihn in geschlossenem Gefäfse etwa 12 Stunden lang mit Natrium erhitzt und das Product rectificirt.

Der Aethylhexyläther ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,776 bei 13°; er siedet unter 740^{mm} Barometerstand bei 132 bis 134°; er riecht an den Aethylamyläther erinnernd, aber weniger angenehm. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure spaltet ihn langsam, bei 100° und in geschlossenem Gefäfse, zu Aethylbromür und Hexylbromür. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ ausgedrückt *).

Das Heptyl-, das Octyl- und das Decylchlorür geben, jedes so wie das Hexylchlorür, zwei Verbindungen: einen Kohlenwasserstoff und einen gemischten Aether; das Heptylen,

---

*)

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	73,42	73,84
Wasserstoff	13,86	13,84

das Octylen und das Decylen sind in dieser Weise von Pelouze und Cahours erhalten und von ihnen beschrieben worden; wir haben die gemischten Aether: den Aethylheptyl-, den Aethyloctyl- und den Aethyldecyläther erhalten, welche sich gleichzeitig mit den vorgenannten Kohlenwasserstoffen bilden; die Beschreibung derselben würde indessen kein Interesse bieten und diese Mittheilung zu lang werden lassen.

Also giebt, von dem Hexylchlorür einschliefslich an, die alkoholische Kalilösung bei ihrer Einwirkung auf die Chlorverbindungen $C_nH_{2n+1}Cl$ zwei gleichzeitig statthabende Reactionen:

1) $C_nH_{2n+1}Cl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O = C_nH_{2n} + KCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$;

2) $C_nH_{2n+1}Cl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O = KCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}O$.

Ebenso ist es für die niederen Glieder der Reihe. Das Amylchlorür giebt bei der Zersetzung durch alkoholische Kalilösung in der That Aethylamyläther als Hauptproduct, aber auch eine erhebliche Menge Amylen, welches sich leicht isoliren und an seinem Siedepunkt und daran, dafs es mit Brom eine bei 180° siedende Verbindung bildet, erkennenläfst.

Selbst das Aethylbromür wird bei dem Erhitzen mit concentrirter alkoholischer Kalilösung zu gewöhnlichem Aether umgewandelt, welcher von etwas Aethylen begleitet ist.

Es geht aus allen diesen Thatsachen hervor, dafs die Reactionen 1) und 2) gleichzeitig für alle die ätherartigen Chlor- oder Bromverbindungen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}Br$ statthaben; nur ist für die ersten Glieder der Reihe die Bildung des Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n} eine ganz untergeordnete, während sie in dem Mafse, als man in der Reihe aufsteigt, zunimmt und dann fast die vorwaltende Reaction ist.

Amylenäthylat. — Eine analoge gegenseitige Zersetzung hat statt, wenn man die den vorhergehenden Verbindungen

isomeren, nämlich die Bromwasserstoffsäure-Verbindungen der Kohlenwassertoffe C_nH_{2n} zersetzt; man erhält den Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} und eine eigenthümliche Art von gemischten Aethern, welche mit den gemischten Aethern Williamson's isomer aber nicht identisch sind.

120 Cubikcentimeter bromwasserstoffsaures Amylen wurden in geschlossenem Gefäfse mittelst eines Ueberschusses von concentrirter alkoholischer Kalilösung zersetzt. Wasser scheidet dann eine leichte Schichte ab, welche gewaschen, getrocknet und der Destillation unterworfen grofsentheils Amylen giebt, wie diefs Wurtz gezeigt hat, aber aufserdem noch eine andere Verbindung. Gegen das Ende der Operation steigt das Thermometer rascher und rascher, und zwischen 100 und 105° geht eine eigenthümlich riechende ätherartige Flüssigkeit über; das Destillationsgefäfs ist dann leer. Man reinigt diese Flüssigkeit von darin enthaltenen Spuren Brom in der Art, dafs man sie mit einem Natriumkügelchen in geschlossener Röhre 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Bei abermaliger Destillation erhält man 6 bis 8 Cubikcentimeter des reinen Productes.

Diese Verbindung besitzt die Zusammensetzung des Aethylamyläthers *), mit welchem sie isomer und nicht identisch ist, denn sie zeigt sich von ihm verschieden nach dem Geruch und nach dem um 9 bis 10° niedriger liegenden Siedepunkte; diese Verbindung siedet nämlich unter 742^{mm} Druck bei 102 bis 103°, während der Aethylamyläther bei 112° siedet. Ihr spec. Gewicht ist fast dasselbe; es wurde bei 21° = 0,759 gefunden, das des Aethylamyläthers bei 18° = 0,764. Da diese Flüssigkeiten sich beim Erwärmen

*)

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	72,6	72,5	72,4
Wasserstoff	14,0	13,9	13,8

sehr stark ausdehnen, kann die Differenz (0,005) sehr wohl auf der Temperaturdifferenz beruhen.

Die Isomerie dieser Verbindungen wurde aufserdem durch die Verschiedenheit der Einwirkung aufser Zweifel gesetzt, welche, in geschlossenem Gefäfse und bei 100°, concentrirte Bromwasserstoffsäure auf sie ausübt. Die neue Verbindung spaltet sich nämlich sehr glatt zu Aethylbromür und bromwasserstoffsaurem Amylen. Das Aethylbromür wurde isolirt und nach seinem Geruche, seinem Siedepunkt und einer Brombestimmung als solches nachgewiesen; das bromwasserstoffsaure Amylen, welches bei der Destillation des Gemisches zuletzt übergeht, wurde an seinem Siedepunkt (110°) und namentlich daran erkannt, dafs es bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung fast vollständig zu Amylen umgewandelt wurde. — Der Aethylamyläther spaltet sich hingegen bei derselben Behandlung zu Aethylbromür und Amylbromür, welches letztere als solches an seinem Siedepunkte, seinem Geruch und namentlich daran erkannt wurde, dafs es sich bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung zu Aethylamyläther umwandelte.

Die neue Verbindung zeigt also dem Aethylamyläther gegenüber dieselbe Art von Isomerie, wie das bromwasserstoffsaure Amylen gegenüber dem Amylbromür, das Amylenhydrat gegenüber dem Amylalkohol. Ihre Formel ist zu schreiben $C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, wenn die des Aethylamyläthers $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ geschrieben wird. Wir bezeichnen die erstere Verbindung als *Amylenäthylat.*

Neben den gewöhnlichen gemischten Aethern giebt es also sehr wahrscheinlich eine ganze Reihe mit ihnen isomerer Verbindungen, für die sich das Amylenäthylat als Typus betrachten läfst und welche sich unter denselben Bedingungen bilden müssen.

Untersuchungen über die Isomerie in der Acetylenreihe;

von *Reboul* und *Truchot**).

Der Gegenstand dieser Mittheilung ist der Nachweis, dafs neben der Acetylenreihe C_nH_{2n-2}, welche mit dem Acetylen C_2H_2 beginnt, eine parallele Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe existirt, deren, wesentlich binäre, Constitution durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_{n'}H_{2n'-1} \\ C_{n'}H_{2n'-1} \end{matrix}\right\}$ ausgedrückt ist, welche andeuten soll, dafs sie durch das Zusammentreten zwei identischer Kohlenwasserstoff-Radicale gebildet sind. Da die Zahl der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffatome nothwendig eine gerade sein mufs, so kann nicht einem jeden Glied der Acetylenreihe eine isomere Verbindung aus der neuen Reihe entsprechen, sondern nur denjenigen Gliedern der ersten Reihe, in welchen *n* eine gerade Zahl ist.

Das erste Beispiel dieser Isomerie ist gegeben durch das Hexoylen C_6H_{10}, das nächst höhere Homologe zum Valerylen, und das durch Wurtz so gut untersuchte Diallyl $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\}$.

Die von E. Caventou in den Compt. rend. von 1864 [diese Annalen CXXXV, 125] veröffentlichte Mittheilung war uns entgangen, so dafs wir seine Untersuchung, ohne es zu wissen, noch einmal gemacht haben. Unsere Resultate stimmen übrigens mit den von ihm erhaltenen überein; aber da wir auch einige neue gefunden haben, wollen wir sie kurz angeben.

---

*) Compt. rend. LXV, 73.

Das Hexylenbromid giebt bei seiner Zersetzung durch alkoholische Kalilösung gebromtes Hexylen $C_6H_{11}Br$ mit Hexylen gemischt, welches man durch fractionirte Destillationen abscheiden kann. Das gebromte Hexylen ist eine bei ungefähr 138° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gewichte 1,17 bei 15°; wird es in geschlossenem Gefäfse 12 Stunden lang mit alkoholischer Kalilösung auf 150° erhitzt, so verliert es HBr und wird es zu Hexoylen.

Das Hexoylen ist eine Flüssigkeit vom spec. Gewichte 0,71 bei 13° und sehr durchdringendem lauchartigem Geruche; es siedet bei 76 bis 80°. Das Diallyl siedet beträchtlich niedriger, bei 59°.

Setzt man zu Hexoylen, das man mittelst einer Kältemischung abkühlt, Brom in kleinen Portionen und hält mit diesem Zusatz ein, sobald die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, so zeigt die resultirende Flüssigkeit, nach dem Waschen mit alkalischem Wasser und nachherigem Trocknen, nahezu die Zusammensetzung des Dibromids $C_6H_{10}Br_2$ *) (welchem etwa Tetrabromid beigemischt ist). Mit überschüssigem Brom zusammengebracht nimmt diese Flüssigkeit eine neue Menge desselben auf, unter beträchtlicher Bromwasserstoffsäure-Entwicklung und Umwandlung zu flüssigem Tetrabromid **). Das Hexoylen verhält sich also dem Brom gegenüber wie das mit ihm homologe Valerylen, und keineswegs wie das Diallyl, welches in der Kältemischung sofort ein krystallisirtes Tetrabromid giebt.

---

*) Eine Brombestimmung gab 68,5 pC. Brom. Nach der Formel $C_6H_{10}Br_2$ berechnen sich 66,1 pC. Brom.

**) Nach 15stündiger Einwirkung ergab die Flüssigkeit, nach dem Waschen mit wässerigem Alkali und Trocknen, bei der Analyse 78,6 pC. Brom. Die Formel $C_6H_{10}Br_4$ verlangt 79,6 pC. Brom.

Ein zweites Beispiel: Bauer hat durch Zersetzung des Diamylenbromids $(C_5H_{10})_2Br_2$ einen gegen 150° siedenden, nach Terpentinöl riechenden Kohlenwasserstoff erhalten, welchen er als Rutylen benannt hat. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich durch das Austreten von 2HBr aus dem Molecul des Diamylenbromids, und man kann es also als sehr wahrscheinlich betrachten, dafs er durch das Zusammentreten der zwei Atomgruppen $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\C_5H_9\end{matrix}\right\}$ entstanden sei, wie das Diallyl $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}$ durch das Zusammentreten von zwei Atomgruppen C_3H_5 resultirt. Das Rutylen wäre also ein höheres Homologes des Diallyls und nicht des Hexoylens.

Diefs scheint in der That der Fall zu sein, und man kann den Beweis dafür geben, indem man den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, welcher das wahre höhere Homologe zum Hexoylen ist, nach dem diese Kohlenwasserstoffe gebenden allgemeinen Verfahren darstellt. Man bereitet zuerst Decylen nach dem von Pelouze und Cahours in ihrer schönen Arbeit über das amerikanische Erdöl angegebenen Verfahren, welches darin besteht, den Decylwasserstoff mittelst Chlor zu Decylchlorür umzuwandeln, das man dann mittelst alkoholischer Kalilösung zersetzt. Das so erhaltene Decylen wird, nach vorgängiger Reinigung, mit Brom behandelt, wodurch es zu dem Bromid $C_{10}H_{20}Br_2$ umgewandelt wird, das man, nach vorherigem Erhitzen bis es sich zu zersetzen beginnt, wiederum mittelst alkoholischer Kalilösung zersetzt. Destillirt man dann im Oelbad und fällt mit Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, die ein Gemische von Decylen und gebromtem Decylen ist, beide trennt man durch fractionirte Destillationen.

Das *gebromte Decylen* $C_{10}H_{19}Br$ *) ist eine, frisch-recti-

*) Eine Brombestimmung gab 37 pC. Brom; es berechnen sich 36,5 pC.

ficirt farblose aber allmälig sich bräunende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,109 bei 15°. Es siedet, ohne Zersetzung zu erleiden, gegen 215°. Als es in geschlossenem Gefäfse 6 Stunden lang mit dem dreifachen Volume heifs gesättigter alkoholischer Kalilösung auf 180° erhitzt wurde, gab es ein Gemische von unverändert gebliebenem gebromtem Decylen, von dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und von einem gemischten Aether $C_{10}H_{19}.C_2H_5.O$. Der Kohlenwasserstoff, welcher viel flüchtiger ist als die beiden anderen Producte, wurde durch eine Reihe fractionirter Destillationen isolirt, und die letzten Spuren Brom durch längeres Digeriren mit etwas Natrium in geschlossenem Gefäfse und bei 100° beseitigt.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ist eine Flüssigkeit von geringerem spec. Gewicht als das des Wassers, und von schwachem, an den der Zwiebeln erinnerndem Geruch. Er siedet gegen 165°, d. h. um einige Grade höher als das Decylen; er steht in derselben Beziehung zu dem Decylen, in welchem das Hexoylen zu dem Hexylen und das Valerylen zu dem Amylen steht. Seine Analyse ergab Zahlen, welche zu der Formel $C_{10}H_{18}$ *) stimmen. Wir benennen ihn als *Decenylen*.

Läfst man auf ihn in einer Kältemischung allmälig Brom einwirken, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, so wandelt er sich zu einer Flüssigkeit um, welche nahezu die Zusammensetzung des Dibromids $C_{10}H_{18}Br_2$ **) ergeben hat. Läfst man diese Flüssigkeit einige Tage lang mit einem Ueberschusse von Brom digeriren, so werden weitere zwei

---

*)

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	86,5	—	86,96
H	13,1	13,1	13,04

**)

	Gefunden	Berechnet
Br	54,9	53,7

Aequivalente desselben aufgenommen, unter sehr erheblicher Bromwasserstoffsäure-Entwickelung und Bildung einer dicken schweren Flüssigkeit, welche bei der Analyse Zahlen ergab, die mit den von der Formel $C_{10}H_{18}Br_4$ *) geforderten übereinstimmen.

Die Differenz zwischen den Siedepunkten des gegen 165° siedenden Decenylens und des gegen 150° siedenden Rutylens hat in demselben Sinne und fast genau in derselben Gröfse statt, wie die zwischen den Siedepunkten des Hexoylens und des Diallyls.

Verbindung von Thalliumchlorür mit Eisenchlorid.

Als bei der Gewinnung von Thallium aus dem Röstflugstaub von Schwefelkiesen **) eine kleine Probe der durch Auslaugen desselben erhaltenen Flüssigkeit zufällig mit einem grofsen Ueberschufs von rauchender Salzsäure vermischt wurde, entstand ein schwerer *rother* Niederschlag, der durch Zumischung von Wasser weifs wurde.

Diese rothe Substanz erwies sich als eine Verbindung von Thalliumchlorür mit Eisenchlorid, zusammengesetzt nach der Formel $3\,TlCl + Fe_2Cl_3$.

Sie bildet sich am Sichersten, wenn man frisch gefälltes, noch feuchtes Thalliumchlorür in eine mit einem grofsen

*)

	Gefunden	Berechnet
C	26,0	26,2
H	4,1	3,9
Br	70,1	69,9

**) Diese Annal. CXLII, 263.

Ueberschufs von rauchender Salzsäure vermischte concentrirte Lösung von Eisenchlorid einträgt. Auch entsteht sie, wenn man Thalliumchlorür in dem Dampf von Eisenchlorid bis zum Schmelzen erhitzt.

Diese Verbindung ist durch ihre lebhaft zinnoberrothe Farbe ausgezeichnet. In heifser concentrirter Salzsäure ist sie löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, durchscheinenden rothen Prismen, an denen gewisse Flächen einen lebhaft grünen Schiller reflectiren. Im trockenen Zustand ist sie luftbeständig; aber mit Wasser zerfällt sie augenblicklich in weifses Thalliumchlorür und in Eisenchlorid. Trocken kann sie nur dadurch erhalten werden, dafs man sie mit concentrirter Salzsäure auswascht, dann unter einer Glocke über Kalkhydrat liegen läfst, und die letzten Reste von Säure durch Erwärmen in getrocknetem Kohlensäuregas entfernt.

Nach der obigen Formel mufs sie enthalten :

Thallium	69,5
Eisen	6,4
Chlor	24,1

Bei der Analyse fand Dr. Ahrens 24,09 Chlor und 7,9 Eisen. Dafs die Eisenmenge um $1^1/_2$ pC. zu hoch ausfiel, rührt davon her, dafs mit dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxyd Thallium mitgefallen war.

W.

Zur Kenntnifs des Ceriums.

Cer-Metall. — Bei Versuchen, aus den Chlorüren der Cerit-Metalle diese durch Natrium zu reduciren und, wenn auch ungetrennt, im compacten Zustand zu erhalten, wurden folgende Beobachtungen gemacht : Eine Auflösung des ge-

wöhnlichen braunen Ceroxyds in Salzsäure, also des Gemenges der durch Glühen der reinen Oxalate erhaltenen drei Cerit-Oxyde, wurde mit ungefähr gleich viel Chlorkalium und Salmiak vermischt und mit gleicher Vorsicht, wie bei der Darstellung von Magnesium, zur vollständigen Trockne verdunstet. Die Masse wurde dann in einem Platintiegel bis zur Verflüchtigung des Salmiaks und bis zum vollen Schmelzen erhitzt und ausgegossen. Sie war äufserst dünnflüssig und eine Probe davon war in Wasser wieder vollständig löslich. Sie wurde dann gröblich zerkleinert, noch warm und rasch mit Stücken von Natrium gemengt und in einen vorher zum starken Glühen gebrachten Thontiegel geschüttet. Nach Verstärkung des Feuers gab sich die stattfindende Reduction durch ein starkes prasselndes Geräusch zu erkennen, und als die Masse vollständig geschmolzen und alles überschüssige Natrium verflüchtigt war, wurde der Tiegel aus dem Feuer genommen, um eine vielleicht bei stärkerer Hitze rückwärts gehende Zersetzung des Chlornatriums durch das reducirte Metall zu verhüten. Nach dem Zerschlagen desselben fanden sich in der dunkelgrauen Masse viele kleine Metallkugeln, die theils ausgelesen wurden, theils zurückblieben, als die Masse mit vielem kaltem Wasser behandelt wurde.

Bei einem zweiten Versuch, wobei ein ungefähr 12 Grm. schweres ganzes Stück Natrium auf den mit Chlorkalium bedeckten Boden des glühenden Tiegels gelegt und darauf die gröblich zerkleinerte Salzmasse geschüttet wurde, war die Ausbeute an Metallkugeln ergiebiger und einzelne davon wogen 50 bis 60 Milligramm.

Diese Metallkugeln scheinen im Wesentlichen aus Cerium zu bestehen. Seine Farbe ist zwischen der des Eisens und des Blei's, und geschliffen und polirt zeigt es ziemlich starken Glanz. Es ist geschmeidig, so dafs es sich platt schlagen läfst, und ist dabei fast so leicht zu schneiden, wie Blei.

Sein spec. Gewicht fand ich = 5,5 bei + 12°; doch ist diese Zahl nur als eine Annäherung zu betrachten, da zur Bestimmung derselben nur 0,6 Grm. Metall angewandt worden, dessen Oberfläche nicht ganz rein war. An der Luft verliert es allmälig seinen Glanz, indem es Anfangs blau anläuft. Erst bei 100° entwickelt es in Wasser bemerklich Wasserstoffgas, aber nur schwach. Von Salzsäure wird es mit grofser Heftigkeit aufgelöst; concentrirte Salpetersäure verwandelt es in hellbraunes Oxyd, verdünnte löst es leicht auf; beim Verdunsten der Lösung bleibt ein weifses Salz, das beim Glühen ein hellbraunes Oxyd giebt, unlöslich in Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure; von concentrirter Schwefelsäure dagegen wird dieses Oxyd allmälig mit gelber Farbe aufgelöst und diese Lösung giebt die Reactionen der Ceroxydsalze; von Salzsäure wird dasselbe unter Chlorentwickelung ohne Farbe aufgelöst.

Das merkwürdigste Verhalten zeigt dieses Metall beim Erhitzen an der Luft. Erhitzt man eine Kugel vor dem Löthrohr zum schwachen Glühen, so entzündet sie sich und verglimmt lebhaft zu braunem Oxyd; erhitzt man sie aber plötzlich stärker, so verbrennt sie mit explosionsartiger Feuererscheinung und weitem Umherschleudern der glänzendsten, die Augen blendenden Feuersterne. Es giebt wohl keinen anderen Körper, das Uran vielleicht ausgenommen, der eine ähnlich heftige sprühende Verbrennungs-Erscheinung zeigt. Im nicht geschmolzenen Zustand entzündet es sich sogar unter 100°, wie sich einmal beim Trocknen der Kugeln zeigte, die ungeschmolzenes pulverförmiges Metall beigemengt enthielten, das sich entzündete und leider die Verbrennung auch eines grofsen Theils der Kugeln veranlafste.

Cerchlorür-Oxydul, CeCl + 2CeO. Als die Salzmasse, in der sich die Metallkugeln befanden, mit Wasser behandelt wurde, wobei sich ein übelriechendes Wasserstoffgas ent-

wickelte, schied sich jedes Mal ein schimmerndes, dunkelpurpurfarbenes Pulver ab, das sich rasch absetzte und durch Schlämmen leicht von der sehr trüben Flüssigkeit getrennt werden konnte. Da es sich zeigte, dafs es pulverförmiges Metall und ein graues Oxyd oder basisches Salz eingemengt enthielt, so wurde es mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei eine lebhafte, aber rasch vorübergehende Entwickelung von Wasserstoffgas eintrat, von dem einzelne Blasen, offenbar in Folge eines Siliciumgehalts, sich von selbst entzündeten. In gröfster Menge, zu vielen Grammen, wurde diese Substanz bei einem Versuch gebildet, bei dem gar keine Metallkugeln erhalten wurden.

Die Analyse zeigte, dafs sie eine bestimmte Verbindung von Cerchlorür mit Ceroxydul ist, jedoch wahrscheinlich nicht frei von den beiden anderen Cerit-Metallen. Aus ihrer Bildungsweise mufs man schliefsen, dafs die durch Schmelzen der Cerit-Chlorüre mit Chlorkalium und Salmiak erhaltene Salzmasse nicht blofs Cerchlorür, sondern auch ein Oxychlorür enthält. Diese Substanz bildet ein aus glänzenden Krystallblättchen bestehendes, dunkel-purpurfarbenes schimmerndes Pulver. Ueber der Gasflamme erhitzt wird sie Anfangs gelblich, unter Entwickelung von Salzsäuredampf mit Beibehaltung des Glanzes der Blättchen, zuletzt hellbraun. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sie Salzsäure ohne Spur von Chlor und bildet eine weifse Masse, die sich ohne Farbe in Wasser löst. Das aus dieser Lösung gefällte oxalsaure Salz gab nach dem Glühen ein hellbraunes Oxyd, das sich mit concentrirter Schwefelsäure stark erhitzte und dann mit Wasser eine tief-gelbe Lösung bildete, welche die Reactionen der Ceroxydsalze zeigte. — Von heifser concentrirter Salzsäure wird die Substanz kaum angegriffen, dagegen wird sie, wiewohl langsam, aber ohne Bildung rother Dämpfe, von concentrirter Salpetersäure farblos aufgelöst.

Aus einer solchen Lösung von 2,274 Grm. wurde der Chlorgehalt durch Silber gefällt. Es wurden 18,38 pC. Chlor und 88,96 pC. hellbraunes Oxyd erhalten. Ist dieses, wie man annimmt, Ce^3O^4, so besteht hiernach die Verbindung im Wesentlichen aus :

				Nach CeCl + 2 CeO
Cer	72,20			
Chlor	18,38	= Cerchlorür	42,19	43,01
Sauerstoff	8,41	Ceroxydul	56,80	56,99
	98,99		98,99	100,00.

Die Lösungen, die bei der Darstellung des Metalls durch Auslaugen der Salzmasse mit Wasser erhalten wurden, gaben mit Oxalsäure ein weifses Oxalat, welches beim Glühen ein hellbraunes Oxyd hinterliefs; dagegen war die bei der Reinigung des Oxychlorürs durch Salzsäure erhaltene Lösung blafs-violett und gab ein blafs-violettes Oxalat, welches beim Glühen ein viel dunkler braunes Oxyd hinterliefs *).

W.

Ueber die Synthese des Butylens; von *E. T. Chapman* **).

Wurtz' Darstellung des Amylens durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Allyljodür und die Betrachtung, dafs letzteres mit Jodpropylen C_3H_5J isomer und Brompropylen mit Bromäthylen C_2H_3Br homolog sei, leiteten zu dem Versuche, Butylen durch Einwirkung von Bromäthylen auf Zinkäthyl durch Synthese sich bilden zu lassen. — Zu Zinkäthyl, das sich in einer mittelst einer Kältemischung kalt gehaltenen

*) Aus den Nachrichten von d. K. Soc. d. Wissensch. zu Göttingen 1867, Nr. 22.

**) Im Auszug aus d. Journ. of the Chem. Soc., new series, V, 28.

tubulirten Retorte befand, wurde Bromäthylen, unter Vermeidung eines Ueberschusses desselben, dampfförmig zutreten gelassen; es wurde sofort aufgenommen. Bei nachherigem gelinden Erwärmen der Retorte condensirte sich in einer, mittelst einer Kältemischung kalt gehaltenen U-Röhre eine farblose Flüssigkeit, welche bei der Rectification zwischen 12 und 14° siedete und das spec. Gew. 0,739 bei 0° besafs; sie war bromfrei. — Auf Zusatz von Brom (bei 0°) zu derselben bildete sich unter Wärmeentwickelung eine Flüssigkeit, welche entwässert gröfstentheils zwischen 158 und 160° siedete; wenig ging bei höherer Temperatur über. Die von der letzteren Portion durch wiederholte Rectification getrennte Flüssigkeit liefs bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung und Abdestilliren des Alkohols in dem Rückstand 36,97 pC. Brom; der Abgabe von BrH aus $C_4H_8Br_2$ entsprechen 37,04 pC. Brom. Bei Zusatz von eiskaltem Wasser zu dem alkoholischen Destillat schied sich oben Etwas von einer öligen Flüssigkeit aus, welche mit zweifach-chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure behandelt Brom gab. — Chapman betrachtet hiernach die Bildung von Butylen gemäfs der Gleichung

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5Br = ZnBr_2 + 2\,C_4H_8$$

als nachgewiesen und die Synthese aller Olefine nach diesem Verfahren als möglich.

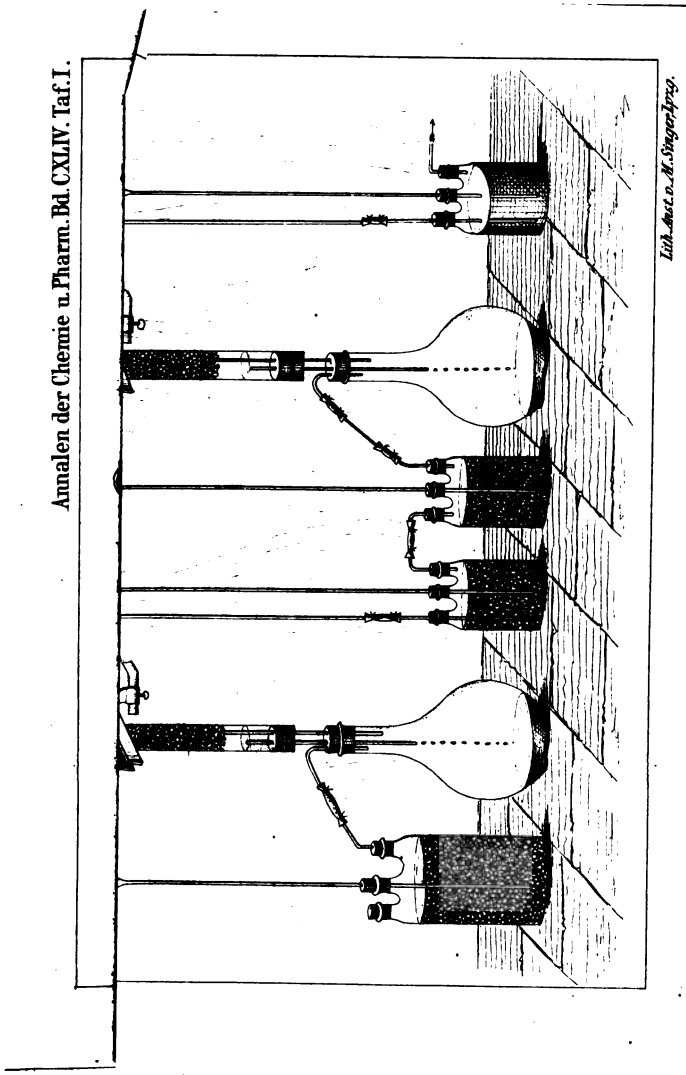
Berichtigungen zum CXLIV. Band.

S. 91, Zeile 2 v. o. *statt* „Heintz, an“ *ist zu setzen* „Heintz, gegenüber an“.

S. 92, Zeile 6 v. o. *statt* „wird mit“ *ist zu setzen* „wird mit Aetzkalk im Ueberschufs und mit“.

S. 94, Zeile 17 v. o. *statt* „gebromten“ *ist zu setzen* „gebrannten“.

Ausgegeben den 14. November 1867.



*) Diese Annalen CXIX, 142.

**) Zeitschr. f. Chem. 1865, 362.

tubulirten Retorte befand, wurde Bromäthylen, unter Ver-

meidu[redacted]

S. 54, Zeile 17 v. o. *statt* „gebromten" *ist zu setzen* „gebrannten".

Ausgegeben den 14. November 1867.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIV. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers;

von *F. Beilstein.*

Vierte Abhandlung.

Zur Kenntnifs des Xylols.

I. Xylylsulfhydrat (Sulfoxenol) $C_8H_{10}S$;

von Dr. *H. Yssel de Schepper.*

Behandelt man das Chlorid der Benzolschwefelsäure $C_6H_5SO_2$, Cl mit Zink und Schwefelsäure, so bildet sich bekanntlich, wie C. Vogt *) gezeigt hat, *Phenylsulfhydrat*, das richtiger als *Sulfophenol* **) aufgefafst werden mufs. Unterwirft man das Chlorid der Xylolschwefelsäure einer gleichen Behandlung, so bildet sich, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, das homologe *Xylylsulfhydrat*, das richtiger als *Sulfoxenol* zu bezeichnen ist, wenn man das einstweilen noch unbekannte, dem Phenol homologe Glied $C_8H_{10}O$ mit dem Namen *Xenol* belegen will.

*) Diese Annalen CXIX, 142.

**) Zeitschr. f. Chem. 1865, 362.

Darstellung des xylolschwefelsauren Chlorides. — Die Versuche, das Chlorid durch Destillation des Calciumsalzes der Xylolschwefelsäure mit PCl_5 darzustellen, schlugen fehl, da sich das Chlorid bei der Destillation fast gänzlich zersetzte. Es wurde deshalb folgender Weg eingeschlagen. Xylol, durch fortgesetztes Fractioniren auf den constanten Siedepunkt 140° gebracht, wurde in starker Schwefelsäure vorsichtig gelöst. Da rauchende Schwefelsäure zu heftig einwirkt, wählt man am Besten die beim Abdestilliren der wasserfreien Schwefelsäure übrigbleibende Säure. Man trennt durch einen Scheidetrichter die gebildete Xylolschwefelsäure von den indifferenten, nicht gelösten Kohlenwasserstoffen, verdünnt erstere mit Wasser und sättigt mit Kreide. Die Lösung wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand in kaltem Wasser gelöst, vom Gyps abfiltrirt, die Lösung mit Soda ausgefällt und die Lösung des Natriumsalzes zur Trockne verdampft. Man reibt dann in einer Reibschale gleiche Theile des völlig trockenen xylolschwefelsauren Natriums und PCl_5 in kleinen Portionen zusammen. Es tritt eine heftige Reaction ein, während welcher sich die Masse verflüssigt. Ist die Einwirkung beendet, so giefst man das Product allmälig in Wasser, wobei das Chlorid der Xylolschwefelsäure als ein gelbliches Oel zu Boden sinkt.

Darstellung des Sulfoxenols. — In einem geräumigen Kolben übergiefst man Zink mit Schwefelsäure, und giefst, sobald eine lebhafte Wasserstoffentwickelung eingetreten ist, das gewaschene Chlorid der Xylolschwefelsäure hinzu. Der Kolben wird mit einer Kühlröhre versehen und mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 24 Stunden giefst man die erkaltete Flüssigkeit portionenweise in eine Retorte über, in welcher sich verdünnte Schwefelsäure und etwas Zink befinden, und destillirt das gebildete Sulfoxenol ab. Auf diese Weise wird eine totale Reduction des

Chlorids bewirkt, und aufserdem, durch die fortwährende Wasserstoffentwickelung, ein ruhiges Kochen beim Destilliren. Das übergehende Oel wird mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und rectificirt. Fast die ganze Menge der Flüssigkeit geht bei 213° über; es ist reines *Sulfoxenol*.

1) 0,298 Grm. mit $PbCrO_4$ verbrannt gaben 0,7542 CO_2 und 0,1923 H_2O.

2) 0,2965 Grm. gaben ebenso 0,7552 CO_2 und 0,1989 H_2O.

3) 0,2415 Grm. mit Na_2CO_3 und $KClO_3$ erhitzt gaben 0,4013 $BaSO_4$.

	berechnet		gefunden		
			1)	2)	3)
C_8	96	69,5	69,0	69,5	—
H_{10}	10	7,3	7,2	7,4	—
S	32	23,2	—	—	22,8
	138	100,0.			

Sulfoxenol ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit, von unangenehmem, lange haftendem Geruche. Siedet unzersetzt und ganz constant bei 213°. Spec. Gew. = 1,036 bei 13°. Löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Seine Entstehung ergiebt sich aus der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\SO_2.Cl\end{cases} + 6H = C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\HS\end{cases} + HCl + 2H_2O.$$

Durch Behandeln des Phenylsulfhydrates mit verdünnter Salpetersäure erhielt Vogt das krystallisirte *Phenylbisulfid*, $(C_6H_5)_2S_2$. Bei gleicher Behandlung des Sulfoxenols wurde nur ein Oel erhalten, das auch entstand, als eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Sulfoxenols an der Luft stehen gelassen wurde. — *Brom* wirkt auf Sulfoxenol unter Wärmeentwickelung ein, krystallisirte Producte konnten aber nicht abgeschieden werden. — Beim Erhitzen mit *Jodäthyl* auf 120° entwickelte sich beim Oeffnen der Röhre Schwefelwasserstoffgas. — *Phosphorsuperchlorid* wirkt auf Sulfoxenol heftig ein. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, es entweicht aber nur wenig Salzsäure. Beim Destilliren des Gemenges scheint das Thermometer einen Augenblick bei 77° stehen

zu bleiben, dann steigt die Temperatur rasch auf 265°. Die bei etwa 77° übergehende Flüssigkeit erhitzt sich mit Wasser und scheidet einige gelbe Oeltropfen ab. Die von dem Oele durch ein nasses Filter getrennte wässerige Flüssigkeit giebt mit Sublimat einen weifsen Niederschlag, der sich bald schwärzt. Das bei etwa 265° übergehende Oel ist chlorfrei und erhitzt sich nicht mit Wasser. — Mit den Oxyden der schweren Metalle verbindet sich das Sulfoxenol leicht.

Salze des Sulfoxenols. — *Sulfoxenol-Quecksilber*, $(C_8H_9S)_2Hg$. — Quecksilberoxyd wirkt heftig auf Sulfoxenol ein. Durch Auskochen mit absolutem Alkohol wird die Verbindung rein erhalten. Sie bildet blendend-weifse, seideglänzende Krystallschuppen, die sich beim Liegen am Licht etwas gelblich färben.

0,2448 Grm. mit $PbCrO_4$ verbrannt gaben 0,3617 CO_2 und 0,0866 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	40,5	40,3
H_{18}	18	3,8	3,9
S_2	64	42,2	—
Hg	200	13,5	—
	474	100,0.	

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Sulfoxenols mit einer alkoholischen Sublimatlösung, so entsteht ein weifser Niederschlag, der nach dem Trocknen seideglänzende Schuppen bildet. Wahrscheinlich ist dieser Niederschlag $(C_8H_9S)_2Hg + HgCl_2$.

Sulfoxenol-Blei, $(C_8H_9S)_2Pb$. — Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Sulfoxenol und Bleizucker scheidet sich ein schön gelblich gefärbter Niederschlag ab.

0,2329 Grm. mit rauchender Salpetersäure oxydirt und dann mit concentrirter Schwefelsäure abgedampft gaben 0,1457 $PbSO_4$.

	Berechnet		Gefunden
$C_{16}H_{18}S_2$	274	57,0	—
Pb	207	43,0	42,7
	481	100,0.	

In gleicher Weise wird die *Silber-* oder *Kupferverbindung* als hellgelber Niederschlag erhalten, der beim Trocknen seine Farbe ändert.

Natrium löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwickelung in Sulfoxenol. Man erhält einen weifsen Körper C_8H_9NaS, welcher durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten werden kann. Ein Versuch, Kohlensäure an Sulfoxenol anzulagern, schlug fehl. Natrium wurde unter fortwährendem Zuströmen trockener Kohlensäure in Sulfoxenol gelöst. Es bildete sich aber nur C_8H_9NaS.

II. Chlorxylol, Chlortolyl und Derivate;

von Dr. *A. Vollrath.*

Die in diesen Annalen CXXXIX, 331 mitgetheilten Versuche über das Verhalten des Toluols gegen Chlor, liefsen es wünschenswerth erscheinen, das *Xylol* einer gleichen Behandlung zu unterwerfen. Auch hier stellte sich die interessante Thatsache heraus, dafs sich zwei Isomere C_8H_9Cl bilden, je nachdem man Chlor in der Siedehitze, oder bei Gegenwart von Jod auf Xylol wirken läfst.

1. *Chlortolyl*, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2Cl\end{cases}$.

In zum Sieden erhitztes Xylol wird trockenes Chlorgas eingeleitet, und sobald die erforderliche Menge eingewirkt hat, reinigt man das entstandene Chlortolyl durch Fractioniren. Man gewinnt so sehr bald ein vollkommen reines und constant bei 193° siedendes Product.

0,3125 Grm. gaben 0,3160 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	68,3	—
H_9	9	6,4	—
Cl	35,5	25,3	24,8
	140,5	100,0.	

Dieser Körper ist offenbar identisch mit dem salzsauren Aether des *Tolylalkohols* von Cannizzaro *); wir nennen ihn daher *Tolylchlorid.* Im feuchten Zustande hält sich das Chlortolyl ziemlich gut; läfst man es aber mit $CaCl_2$ stehen, so färbt es sich grün und stöfst Salzsäuredämpfe aus. Das Chlortolyl hält das Chloratom eben so lose gebunden wie das Chlorbenzyl, $C_6H_5(CH_2Cl)$, und tauscht es leicht bei doppelten Zersetzungen aus. Behandelt man Chlortolyl mit Oxydationsmitteln, so bildet sich *Toluylsäure* :

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2Cl\end{cases} + O_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO.HO\end{cases} + HCl.$$

2. *Essigsaures Tolyl*, $C_8H_9(C_2H_3O)O$.

Eine alkoholische Bleizuckerlösung wirkt nur langsam auf Chlortolyl ein. Leichter gelingt die Umwandlung mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium. Am Bequemsten ist es aber, Chlortolyl mit essigsaurem Silber in einer zugeschmolzenen Röhre zu erhitzen. Man zieht das Product der Einwirkung mit Aether aus, verdunstet den Aether und rectificirt den Rückstand. Das *essigsaure Tolyl* siedet constant und unzersetzt bei 226°. Es riecht angenehm nach Aepfeln.

0,1915 Grm. gaben 0,5145 CO_2 und 0,1355 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	73,2	73,3
H_{12}	12	7,3	7,9
O_2	32	19,5	—
	164	100,0.	

*) Diese Annalen CXXIV, 255.

Die Homologie dieses Körpers mit dem essigsauren Benzyl ergiebt sich auch aus der Vergleichung der Siedepunkte.

		Diff.		Diff.
Chlorbenzyl	C_7H_7Cl 176°	34°	Chlortolyl C_8H_9Cl 193°	33°
Essigs. Benzyl	$C_7H_7(C_2H_3O_2)$ 210°		Essigs. Tolyl $C_8H_9(C_2H_3O_2)$ 226°	

3. *Ditolyl*, $\left(C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2\end{cases}\right)_2$.

Behandelt man Chlortolyl mit blankem Natrium, so scheidet sich, namentlich beim Erwärmen im Wasserbade, bald NaCl ab. Nach beendeter Einwirkung zieht man das Product mit Benzol aus, destillirt das Benzol aus dem Wasserbade ab und rectificirt den Rückstand. Man erhält so das *Ditolyl* *) als eine dicke ölige Flüssigkeit, die bei 296° siedet.

0,333 Grm. gaben 1,1115 CO_2 und 0,2625 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	91,4	91,0
H_{18}	18	8,6	8,7
	210	100,0.	

Trotz vielfach abgeänderter Versuche konnte das Ditolyl nicht in Krystallen erhalten werden. Es ist diefs um so auffallender, wenn man bedenkt, dafs alle bis jetzt dargestellten homologen Radicale (Diphenyl, Dibenzyl) leicht und schön krystallisiren. Das Nichtkrystallisiren ist übrigens ein durchgehender Charakterzug fast aller Xylolverbindungen. So ist auch das Sulfoxenol (s. oben) eine Flüssigkeit, eben so Nitroxylol, Xylidin, während die entsprechenden Toluolderivate krystallisiren. Es ist auffallend, dafs in der Reihe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} die Derivate abwechselnd krystallisiren und flüssig sind. Ganz wie Toluolverbindungen,

*) Nicht zu verwechseln mit Fittig's *Ditolyl* (diese Ann. CXXXIX, 178), $C_{14}H_{14} = (C_6H_4[CH_3])_2$, das mit Rücksicht auf seine Zusammensetzung vielleicht zweckmäfsiger *Iso-Dibenzyl* zu benennen wäre.

so zeichnen sich auch wieder die *Cumol*derivate durch leichtes Krystallisiren aus.

4. *Tolylmercaptan*, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.HS\end{cases}$.

Chlortolyl wirkt unter Erhitzung auf eine concentrirte alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat ein. Man erhält das Gemisch zur vollständigen Umwandlung einige Zeit im Sieden und fällt dann mit Wasser. Das *Tolylmercaptan* ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die, wie es scheint, nicht ohne Zersetzung siedet.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Tolylmercaptan mit einer alkoholischen *Bleizuckerlösung*, so erhält man einen gelben Niederschlag von der Formel $(C_8H_9S)_2Pb$.

0,285 Grm. gaben 0,1785 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pb	43,0	42,8.

Eine alkoholische Lösung des Mercaptans mit einer alkoholischen *Sublimat*lösung versetzt giebt einen weifsen Niederschlag $(C_8H_9S)_2Hg + HgCl_2$.

0,4425 Grm. gaben 0,278 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	53,7	54,1.

Auf *Einfach-Schwefelkalium* wirkt Chlortolyl in alkoholischer Lösung sehr lebhaft ein. Auch hier wurde nur ein *öliger*, lauchartig riechender, nicht unzersetzt flüchtiger Körper erhalten. Die entsprechende Benzylverbindung krystallisirt bekanntlich.

5. *Alpha-Xylylsäure*, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.COHO\end{cases}$.

Chlortolyl wird mit der entsprechenden Menge Cyankalium und Alkohol bis zur völligen Zersetzung gekocht. Das gebildete *Nitril* wurde nicht näher untersucht, sondern

sofort durch Kochen mit Natronlauge zerlegt. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes wurde die gebildete Säure durch Salzsäure gefällt. Zur Reinigung wurde die Säure mit dünner Kalkmilch gekocht und die filtrirte Lösung mit Salzsäure gefällt.

0,177 Grm. gaben 0,4645 CO_2 und 0,108 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	72,0	71,6
H_{10}	10	6,7	6,8
O_2	32	21,3	—
	150	100,0.	

Die *Alpha-Xylylsäure*, $C_9H_{10}O_2$, scheidet sich beim langsamen Erkalten der wässerigen Lösung in prachtvollen atlasglänzenden, weifsen, breiten Nadeln ab. Sie schmilzt schon bei 42° und ist in Wasser verhältnifsmäfsig sehr leicht löslich. In ganz ähnlicher Weise unterscheidet sich bekanntlich die homologe Alpha-Toluylsäure, $C_6H_5(CH_2 . COHO)$, von der isomeren Toluylsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COHO\end{cases}$.

Das *Calciumsalz* der Alpha-Xylylsäure, $2(C_9H_9O_2)Ca + 4H_2O$, krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln, welche dem benzoësauren Calcium äufserst ähnlich sehen und in Wasser leicht löslich sind.

0,3092 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0515 H_2O und gaben 0,0438 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_9O_2)Ca$	11,8 pC.	Ca	12,1
$4H_2O$	17,6 pC.	H_2O	16,7.

Das *Silbersalz*, $C_9H_9AgO_2$, durch Fällen des Calciumsalzes mit Silberlösung erhalten, ist ein weifser gallertartiger Niederschlag, der sich am Lichte leicht schwärzt. Das Salz ist wasserfrei.

0,349 Grm. gaben 0,1943 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag	42,0	41,9.

6. *Monochlorxylol*, $C_6H_3Cl(CH_3)_2$.

Man läfst Chlor, bei Gegenwart von Jod, auf Xylol einwirken, und reinigt das entstandene Product durch Rectificiren. Zur Zerstörung einer hartnäckig anhaftenden Jodverbindung stellt man das rectificirte Product so lange in die Sonne, bis sich kein Jod mehr ausscheidet, das durch Waschen mit Aetznatron entfernt wird.

0,1980 Grm. gaben 0,498 CO_2 und 0,1195 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	68,3	68,5
H_9	9	6,4	6,7
Cl	35,5	25,3	—
	140,5	100,0.	

Das *Monochlorxylol* siedet constant und ohne Zersetzung bei 183 bis 184°. Wie das homologe Monochlorbenzol oder Monochlortoluol zeichnet sich auch das Monochlorxylol durch eine hohe Indifferenz in seinen Eigenschaften aus. Auf die alkoholische Lösung von KCN, KHS, K_2S u. s. w. ist es ohne alle Wirkung.

7. *Parachlortoluylsäure*, $C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\COHO\end{cases}$.

Man kocht ein Gemenge von 20 Th. Chlorxylol, 40 Th. Kaliumbichromat und 55 Th. H_2SO_4, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, zwei Tage lang. Man setzt dann dem Gemisch Wasser zu und destillirt das unangegriffen gebliebene Chlorxylol ab. Der Rückstand wird filtrirt und der unlösliche Theil anhaltend mit Soda gekocht. Man fällt die alkoholische Lösung mit Salzsäure und krystallisirt die gefällte Säure aus viel Wasser um. Man erhält so reine *Parachlortoluylsäure*.

0,1848 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,3785 CO_2 und 0,0755 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	56,3	55,9
H_7	7	4,1	4,5
Cl	35,5	20,8	—
O_2	32	18,8	—
	170,5	100,0.	

Die *Parachlortoluylsäure*, p. $C_8H_7ClO_2$, schmilzt bei 203°; sie ist in Wasser äufserst schwer löslich. Die Säure ist mit der einstweilen noch unbekannten, direct von der Toluylsäure abstammenden Chlortoluylsäure offenbar nur isomer. Sie steht zu dieser Säure in derselben Beziehung wie Parachlorbenzoësäure (Chlordracylsäure) zu der isomeren Chlorbenzoësäure. Ihre Bildung aus Chlorxylol ergiebt sich aus der Gleichung:

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + O_3 = C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\CO.HO\end{cases} + H_2O.$$

Das *Calciumsalz* der Parachlortoluylsäure, p.$(C_8H_6ClO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in feinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

1) 0,5007 Grm. verloren bei 140° 0,0627 H_2O.
2) 0,4355 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,063 CaO.

	Berechnet	Gefunden
$3H_2O$	12,5 pC.	12,5
Ca	10,6 pC.	10,3.

Das *Baryumsalz* krystallisirt in kleinen feinen glänzenden Nadeln und ist in Wasser leicht löslich. Formel: $2(C_8H_6ClO_2)Ba + 3H_2O$.

1) 0,5727 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0685 H_2O.
2) 0,4982 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2438 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$3H_2O$	12,0 pC.	12,0
Ba	28,8 pC.	28,8.

Der *Aethyläther* der Parachlortoluylsäure, p. $C_8H_6Cl(C_2H_5)O_2$, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas erhalten, ist eine farblose, schwere, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedet bei 260 bis 265°.

0,3045 Grm. gaben 0,6695 CO_2 und 0,1465 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	60,5	60,0
H_{11}	11	5,5	5,3
Cl	35,5	17,9	—
O_2	32	16,1	—
	198,5	100,0.	

III. Di- und Trichlorxylol;

von Dr. *W. Holleman.*

Läfst man überschüssiges Chlor bei Gegenwart von Jod auf Xylol einwirken, so bilden sich leicht Di- und Trichlorxylol.

1. *Dichlorxylol,* $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$.

Hat man die erforderliche Menge von Chlor einwirken lassen, so wascht man das Product mit Natronlauge, entwässert über $CaCl_2$ und rectificirt. Durch wiederholtes Fractioniren scheidet man leicht das ganz constant und ohne Zersetzung bei 222° siedende *Dichlorxylol* ab.

1) 0,2409 Grm. gaben 0,4786 CO_2 und 0,1117 H_2O.

2) 0,1810 Grm. gaben 0,2968 AgCl.

	Berechnet		Gefunden 1)	2)
C_8	96	54,8	54,1	—
H_8	8	4,6	5,1	—
Cl_2	71	40,6	—	40,5
	175	100,0.		

Dichlorxylol, $C_8H_8Cl_2$, siedet bei 222°. In niederen Temperaturen bildet es grofse schöne Blätter, die aber schon in der Wärme der Hand schmelzen. Namentlich aus einer Lösung in Benzol oder Alkohol erhält man den Körper leicht

in schönen Krystallen. In beiden Lösungsmitteln ist das Dichlorxylol sehr leicht löslich.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Dichlorxylol dieselbe Indifferenz wie das Monochlorxylol. Es hält *beide* Chloratome äufserst fest gebunden. Man kann das Dichlorxylol tagelang mit einer alkoholischen Lösung von *essigsaurem Kalium* oder *Cyankalium* kochen, ohne dafs auch nur eine spurenweise Umsetzung erfolgt. Eben so ist *essigsaures Silber* ohne alle Einwirkung, selbst bei anhaltendem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr. *Natrium* wirkt in der Kälte nicht auf Dichlorxylol ein, aber beim Erwärmen tritt bei 170° eine sehr heftige Reaction ein. Wie es scheint, läfst sich diese Reaction mäfsigen, wenn man Natrium und Dichlorxylol anhaltend auf 120° erhitzt. — Was endlich die Stellung der beiden Chloratome im Dichlorxylol ins hellste Licht setzt, das ist das Verhalten dieses Körpers gegen Chromsäure. Es bildet sich dabei die von Dr. A. Vollrath dargestellte und genauer untersuchte

2. *Paradichlortoluylsäure*, $C_6H_2Cl_2\begin{cases}CH_3\\CO.HO\end{cases}$.

Man kocht einige Zeit lang ein Gemenge von 10 Th. Dichlorxylol, 20 Th. Kaliumbichromat und 28 Th. H_2SO_4, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist. Die Oxydation scheint schneller zu verlaufen, als beim Monochlorxylol. Man verfährt im Uebrigen wie bei der Darstellung der Parachlortoluylsäure angegeben ist (S. 266). Zur Reinigung kocht man die gefällte Säure mit dünner Kalkmilch und fällt die stark verdünnte Lösung mit Salzsäure. Man erhält so reine Paradichlortoluylsäure, $C_8H_6Cl_2O_2$, als einen weifsen, sehr voluminösen Niederschlag.

0,2515 Grm. gaben 0,430 CO_2 und 0,066 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	46,8	46,6
H_6	6	2,9	2,9
Cl_2	71	34,6	—
O_2	32	15,7	—
	205	100,0.	

Die *Paradichlortoluylsäure* ist in Wasser sehr schwer löslich, jedoch leichter als die Parachlortoluylsäure. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich und diese Lösung bildet mit wenig Wasser eine Gallerte, ähnlich wie Kieselsäure. Schmelzpunkt : 160 bis 161°.

Das *Calciumsalz* der Paradichlortoluylsäure, $2(C_8H_5Cl_2O_2)Ca + 9H_2O$, bildet kleine, auch in kaltem Wasser leicht lösliche Krystalle.

1) 0,1620 Grm. verloren bei 130° 0,042 H_2O.

2) 0,113 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0136 CaO.

	Berechnet	Gefunden
$9H_2O$	26,6 pC.	25,9
Ca	8,9 pC.	8,6.

Das *Silbersalz*, $C_8H_5AgCl_2O_2$, ist ein weifser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, der sich am Lichte violett färbt.

0,160 Grm. gaben 0,074 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34,6 pC.	34,7.

3. *Trichlorxylol*, $C_6HCl_3\{^{CH_3}_{CH_3}$.

Das *Trichlorxylol* ist sehr leicht zu bereiten. Man leitet in das mit Jod versetzte Xylol so lange Chlor ein, bis die Masse zum Krystallbrei erstarrt. Man wascht mit Natronlauge, dann mit Wasser, und krystallisirt endlich mehrmals aus Alkohol um.

1) 0,2243 Grm. gaben 0,3705 CO_2 und 0,0696 H_2O.

2) 0,1732 Grm. gaben 0,3589 AgCl.

	Berechnet		Gefunden 1)	2)
C_8	96	45,8	45,1	—
H_7	7	3,3	3,4	—
Cl_3	106,5	50,9	—	51,3
	209,5	100,0.		

Das *Trichlorxylol*, $C_8H_7Cl_3$, krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in schönen, seideglänzenden, weifsen Nadeln. Es schmilzt bei 150° und siedet constant und ohne alle Zersetzung bei 255°. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure oder mit dem Chromsäuregemisch wird das Trichlorxylol nicht im Mindesten angegriffen. Der zunehmende Gehalt an dem electronegativen Chlor macht offenbar das Xylol widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel. Während sich im Xylol *beide* Methylgruppen durch Oxydation leicht in Carboxyl (CO.HO) überführen lassen, wird, selbst durch Chromsäure, im Monochlorxylol, sowie im Dichlorxylol, *nur ein* Methyl oxydirt. Das Trichlorxylol widersteht endlich den Oxydationsmitteln aufs Hartnäckigste.

Ueber die isomeren Formen des *Di-* und *Trichlorxylols*, die hier natürlich zahlreicher vertreten sind, als beim Toluol, wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.

IV. Nitroxylol, Xylidin und Derivate.

1. *Nitroxylol*, $C_8H_9(NO_2)$.

Die in diesen Annalen CXXXIII, 45 mitgetheilte irrige Angabe, das Nitroxylol destillire nicht unzersetzt, beruht auf dem Umstande, dafs das rohe Nitroxylol stets eine beträchtliche Menge höher nitrirten Productes enthält. Ein Theil des letzteren destillirt mit dem Mononitroxylol über, der gröfsere Theil zersetzt sich aber, wobei gegen Ende der Destillation

leicht gefährliche Explosionen eintreten können. Das Destillat läfst sich wegen seines Gehaltes an höher nitrirtem Xylol wieder nicht unzersetzt überdestilliren, und dadurch wurde die Meinung veranlafst, das Mononitroxylol siede nicht unzersetzt. Verfährt man aber in der in diesen Annalen, S. 167 dieses Bandes, angegebenen Weise und trennt durch Destilliren im Wasserdampfstrome das Mononitroxylol vom höher nitrirten Xylol, so läfst sich leicht durch Rectificiren constant und ohne Zersetzung bei 240° siedendes Mononitroxylol darstellen. Es entspricht nach der Analyse des Herrn Dr. G. Deumelandt der Formel $C_8H_9(NO_2)$.

0,352 Grm. gaben 0,820 CO_2 und 0,213 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	63,6	63,5
H_9	9	6,0	6,7
N	14	9,2	—
O_2	32	21,2	—
	151	100,0.	

Nitroxylolschwefelsäure, $C_8H_9(NO_2)SO_3$. — Nach den Versuchen des Herrn Dr. Yssel de Schepper verbindet sich Nitroxylol mit rauchender Schwefelsäure, wenn man ein Gemenge dieser Körper einer mehrtägigen gelinden Digestion aussetzt. Durch Sättigen mit Kreide erhält man das *Calciumsalz*, $(C_8H_8[NO_2]SO_3)_2Ca + 3\,H_2O$, welches man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Es bildet schöne hellgelbe Krystalle.

0,3105 Grm. verloren bei 140° 0,0555 H_2O und gaben 0,0292 CaO.

	Berechnet	Gefunden
$3\,H_2O$	17,8	17,8
Ca	8,0	8,1.

Durch Behandeln mit Schwefelammonium geht die Nitroxylolschwefelsäure in *Amidoxylolschwefelsäure* über.

2. *Xylidin von Dr. G. Deumelandt.*

Ein Gemenge von Zinn und Salzsäure wirkt sehr heftig auf Nitroxylol ein. Beim Erkalten erstarrt die Masse meist zu einem Krystallbrei. Man reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren aus Salzsäure. Sie bestehen aus dem Doppelsalz : $C_8H_{11}N.HCl + SnCl_2$.

0,732 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,3151 SnO_2 und 0,8976 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	27,7	—
H_{12}	12	3,5	—
N	14	4,0	—
Cl_2	106,5	30,7	30,4
Sn	118	34,1	33,9
	346,5	100,0.	

Zerlegt man das Doppelsalz mit Schwefelwasserstoff, so erhält man *salzsaures Xylidin* $C_8H_{11}N.HCl$, das beim raschen Abkühlen seiner wässerigen Lösung in feinen weifsen Nadeln, beim langsamen Abkühlen in breiten durchsichtigen Blättchen krystallisirt. Das Salz ist in Wasser nicht so leicht löslich, wie die meisten salzsauren Salze dieser Basen. Das Salz scheint Krystallwasser zu enthalten.

0,355 Grm. verloren bei 100° 0,0925 H_2O, entsprechend 26,0 pC. H_2O. Die Formel $C_8H_{11}N.HCl + 3\,H_2O$ verlangt 25,5 pC. H_2O.

0,2635 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,239 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	61,0	—
H_{12}	12	7,6	—
N	14	8,9	—
Cl	35,5	22,5	22,5
	157,5	100,0.	

Das *salzsaure Xylidin* bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, dessen wässerige Lösung sich beim Verdunsten zersetzt.

Das *freie Xylidin* $C_8H_{11}N$ erhält man durch Destillation des trockenen salzsauren Salzes mit trockener Soda. Am

Bequemsten verfährt man aber zur Darstellung des Xylidins nach der von Béchamp gegebenen Vorschrift. Man mischt in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Kolben 1 Th. Nitroxylol mit 1,2 Th. Eisenfeilspänen und 1 Th. Essigsäure. Beim Erwärmen des Gemenges tritt eine sehr heftige Reaction ein, nach deren Beendigung man den Kolbeninhalt in eine kupferne Blase überfüllt und mit überschüssiger Natronlauge destillirt. Das freie Xylidin verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen. Man reinigt es durch Rectificiren.

0,198 Grm. gaben 0,5495 CO_2 und 0,1605 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	79,4	79,3
H_{11}	11	9,1	9,4
N	14	11,5	—
	121	100,0.	

Xylidin ist eine farblose, bei 215° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol. Mit Chlorkalk zeigt es keine Farbenänderung.

Salpetersaures Xylidin krystallisirt in weifsen, seidenglänzenden Blättchen. Es ist in heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem. — Das *schwefelsaure Xylidin* krystallisirt in röthlich gefärbten Nadeln. Es ist in Wasser leicht löslich. Erhitzt man das schwefelsaure Salz mit überschüssiger Schwefelsäure, bis ein Theil der Schwefelsäure abgeraucht ist, so entsteht die in Wasser wenig lösliche *Xylidinschwefelsäure.* — Das *oxalsaure Xylidin* ist dem salpetersauren Salze sehr ähnlich.

3. *Di- und Trinitroxylol von Dr. E. Luhmann.*

Aus Xylol und überschüssiger concentrirter Salpetersäure bildet sich leicht *Dinitroxylol* $C_8H_8(NO_2)_2$. Es wird

durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt : 92°.

0,2621 Grm. gaben 0,4687 CO_2 und 0,105 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	48,9	48,8
H_8	8	4,2	4,4
N_2O_4	92	46,9	—
	196	100,0.	

Behandelt man eine alkoholische Lösung von Dinitroxylol mit Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff, so bildet sich *Nitroxylidin* $C_8H_8(NH_2)(NO_2)$. Nach vollendeter Reduction, die man durch Erhitzen unterstützt, destillirt man den Alkohol ab, zieht aus dem Rückstand das Nitroxylidin mit Salzsäure aus, fällt die saure Lösung mit Ammoniak. Der Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Nitroxylidin krystallisirt in orangefarbenen Nadeln, bei langsamem Verdunsten einer alkoholischen Lösung in schönen, langen, goldglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 130° und sublimirt unzersetzt bei erhöhter Temperatur. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol löst es sich ziemlich leicht. — Das *salzsaure* Salz $C_8H_8(NO_2)NH_2 . HCl$ krystallisirt in kleinen hellgelben Nadeln.

Xylendiamin $C_8H_8(NH_2)_2$. Behandelt man Dinitroxylol mit Zinn und Salzsäure, so werden beide Nitrogruppen gegen NH_2 ausgetauscht. Entfernt man das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Verdunsten Krystalle von *salzsaurem Xylendiamin* $C_8H_8(NH_2)_2 . 2HCl$.

1. 0,1083 Grm. gaben 0,1818 CO_2 und 0,0699 H_2O.
2. 0,1703 Grm. gaben 0,2401 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_8	96	45,9	45,7	—
H_{14}	14	6,7	7,2	—
N_2	28	13,4	—	—
Cl_2	71	34,0	—	34,8
	209	100,0.		

Erhitzt man das salzsaure Salz mit Aetzkalk, so sublimirt die freie Base in feinen weifsen Nadeln. Ebenso läfst sich durch Fällung der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak die freie Base gewinnen. Ein Ueberschufs von Ammoniak scheint dieselbe zu zerstören.

Giefst man nach den Versuchen des Herrn Dr. W. Holleman Bromwasser in eine wässerige Lösung von salzsaurem Xylendiamin, so scheidet sich bei einem Ueberschufs von Brom ein gelber öliger Körper ab, der harzartig erstarrt. Das Harz löst sich leicht in kaltem Weingeist und die alkoholische Lösung scheidet bei freiwilligem Verdunsten hellgelbe lange Nadeln ab, die sich leicht zersetzen und offenbar aus *bromwasserstoffsaurem Bromxylendiamin* $C_8H_7Br(NH_2)_2 . 2HBr$ bestehen. Die Krystalle lösen sich nämlich mit rother Farbe in Ammoniak. Versetzt man die Lösung mit Schwefelsäure, so erhält man einen dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag. Wird derselbe nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man feine Nadeln, deren Bromgehalt dem *Bromxylendiamin* $C_8H_7Br(NH_2)_2$ entspricht.

0,1420 Grm. gaben 0,107 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	32,5	32,1

Trinitroxylol bildet sich leicht, wenn man Xylol mit einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt. Man erhält das Gemenge eine Zeit lang im Sieden und fällt dann mit Wasser. Es wird zur Reinigung wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt.

0,1452 Grm. gaben 0,2118 CO_2 und 0,044 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	39,8	39,8
H_7	7	2,9	3,4
N_3O_6	138	57,3	—
	241	100,0.	

Das *Trinitroxylol* krystallisirt in feinen, kleinen, weifsen Nadeln. Es unterscheidet sich vom Dinitroxylol durch seine

bedeutend geringere Löslichkeit in Weingeist. Schmelzpunkt : 177°. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff entstehen daraus *Dinitroxylidin* ($C_8H_7(NO_2)_2(NH_2)$ und *Nitroxylendiamin* $C_8H_7(NO_2)(NH_2)_2$ *). Das Gemenge von Zinn und Salzsäure führt es in *Triamidoxylol* $C_8H_7(NH_2)_3$ über. Die durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten Krystalle, deren Zusammensetzung auffallenderweise der Formel $C_8H_7(NH_2)_3 . 2\,HCl$ zu entsprechen schien. Die freie Base wurde daraus noch nicht in reinem Zustande erhalten.

Ueber das Aethyl- und Diäthylbenzol;

von *Rudolph Fittig* und *Joseph König.*

I. Aethylbenzol.

I. *Darstellung.* — Im Laufe unserer Untersuchungen über die synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe haben wir einige Erfahrungen gesammelt, wodurch die früher von Tollens und dem Einen von uns beschriebene Methode sehr erleichtert und vervollkommnet und die Ausbeute wesentlich erhöht wird. Wir glauben um so mehr diese hier mittheilen zu müssen, da dem Einen von uns wiederholt und selbst von sehr ausgezeichneten Chemikern die Bemerkung gemacht worden ist, dafs die Ausbeute an den neuen Kohlenwasserstoffen nur eine verhältnifsmäfsig geringe sei. Bei richtigem und genauem Arbeiten ist dieses indefs nicht der Fall; wir haben wenn auch nicht die theoretische, so doch

*) Vergl. Bussenius und Eisenstuck, diese Annalen CXIII, 165.

immer eine sehr gute Ausbeute erzielt, und wenn man das Gegentheil davon beobachtet hat, so liegt die Ursache unzweifelhaft darin, dafs die angewandten Materialien nicht absolut wasserfrei waren. Die Verdünnung mit Aether ist unbedingt nothwendig, aber Jedermann weifs, dafs die Darstellung von ganz wasser- und alkoholfreiem Aether ziemlich schwierig ist. Bei unseren früheren Versuchen haben wir hierauf sehr grofse Sorgfalt verwandt, jetzt aber haben wir die Erfahrung gemacht, dafs man sich diese Mühe ganz sparen kann, wenn man auf die folgende Weise verfährt.

Gewöhnlicher käuflicher Aether wird etwa 24 Stunden mit viel Chlorcalcium in Berührung gelassen, dann aus dem Wasserbade abdestillirt und eine gewisse Quantität davon (etwa das Doppelte von dem Volumen der gemischten Bromüre) in eine gewöhnliche Kochflasche gebracht. Man zerschneidet dann das von Steinöl und der oxydirten Oberfläche sorgfältig befreite Natrium in beliebig grofse, aber sehr dünne Scheiben und läfst diese sofort in den Aether fallen. Es ist gut, wenigstens das $1^1/_2$ fache der theoretischen Menge Natrium anzuwenden. Die Kochflasche wird darauf in ein grofses Gefäfs mit kaltem Wasser gesetzt und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Beim Eintragen des Natriums findet anfänglich sehr lebhafte Wasserstoffentwickelung statt, aber diese wird sehr rasch schwächer, und nach einigen Stunden bemerkt man selbst beim Umschütteln keine Spur von Gasentwickelung mehr. Das Natrium behält vollständig seine glänzende metallische Oberfläche. Jetzt erniedrigt man die Temperatur des Wasserbades durch Eintragen von Eis auf 0°, giefst das vorher bereitete Gemisch von Brombenzol und Bromäthyl, die natürlich sorgfältig entwässert sein müssen, in die Flasche und läfst ruhig stehen. Es hat sich als sehr vortheilhaft herausgestellt, anstatt, wie früher angegeben, gleiche Molecule, einen Ueberschufs, etwa ein

Viertel mehr als die theoretische Menge, des Alkoholbromürs anzuwenden. Die Ausbeute wird dadurch sehr vergröfsert und die Bildung von Diphenyl ganz vermieden. In den meisten Fällen beginnt die Einwirkung schon kurze Zeit nach dem Eintragen der Bromüre. Man erkennt das leicht daran, dafs die Natriumscheiben sich dunkel färben und zu Boden sinken; zuweilen aber kommt es vor, dafs der Beginn der Einwirkung sehr lange auf sich warten läfst und das Metall einen ganzen Tag oder noch länger glänzend bleibt. Es ist sehr zu empfehlen, auch in diesem letzteren, sehr seltenen Fall ruhig abzuwarten, bis die Reaction von selbst eintritt, und dieselbe nicht durch Herausnehmen des Gefäfses aus dem kalten Wasser oder gar durch gelindes Erwärmen zu beschleunigen, weil sie dann fast immer so plötzlich und so heftig eintritt, dafs man sie nicht wieder in seine Gewalt bekommt und meistens das ganze Product verloren geht. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so verläuft sie sehr rasch und ist in ein bis zwei Stunden beendigt. Während dieser Zeit mufs sorgfältig darauf geachtet werden, dafs die Temperatur des Wassers nicht steigt, denn bei der Reaction wird so viele Wärme frei, dafs die Flüssigkeit trotz aller Abkühlung doch in's Sieden geräth und ein Theil des Aethers abdestillirt. Je ruhiger und langsamer aber die Reaction verläuft, um so gröfser ist die Ausbeute. Deswegen ist es auch nicht vortheilhaft, mehr als 100 Grm. Brombenzol auf einmal anzuwenden. Nach Beendigung der Reaction wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, dann der Kolben frei schwebend aufgehängt und das Product über der directen Gasflamme rasch abdestillirt. Man hat hierbei sehr darauf zu achten, dafs man anfänglich den Boden des Gefäfses nicht zu stark erhitzt. Die Operation gelingt am Besten, wenn man eine grofse Flamme beständig im Kreise um den Kolben herumbewegt, so dafs nur die Seitenwände

von der Flamme umspült werden. Bei diesem Verfahren ist uns niemals ein Kolben gesprungen, während dieses fast regelmäfsig eintritt, wenn man denselben in einem Sandbade oder auf dem Drahtnetz erhitzt. Das Destillat enthält, wenn man genau nach der obigen Vorschrift verfährt, fast nur Aethylbenzol, verunreinigt mit einer kleinen Menge Aether und einer Spur Benzol, wovon es durch ein- bis zweimalige Destillation leicht getrennt werden kann. — Aus 100 Grm. Brombenzol erhielten wir regelmäfsig zwischen 40 und 50 Grm. chemisch reines Aethylbenzol, während die theoretische Menge 66 Grm. beträgt*).

Das Aethylbenzol siedet constant bei 134° und hat bei 22°,5 das spec. Gewicht 0,8664. Die übrigen Eigenschaften sind schon früher beschrieben worden.

2. *Verhalten des Aethylbenzols gegen verdünnte Salpetersäure.* — Der wesentlichste Unterschied des Aethylbenzols von dem gleich zusammengesetzten Xylol besteht darin, dafs es beim Behandeln mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure zu Benzoësäure oxydirt wird. Der Eine von uns sprach früher (diese Ann. CXXXIII, 222) die Vermuthung aus, dafs die dabei stattfindende Reaction anfänglich in derselben Weise wie beim Xylol verlaufe, dafs aus beiden Kohlenwasserstoffen zuerst Säuren von der Formel $C_8H_8O_2$, aus dem Xylol wirkliche Toluylsäure, aus dem Aethylbenzol die damit isomerische Alphatoluylsäure entständen:

$$\underset{\text{Xylol}}{C_6H_4(CH_3)_2} + 3O = \underset{\text{Toluylsäure}}{C_6H_4(CH_3)(CO_2H)} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aethylbenzol}}{C_6H_5[CH_2(CH_3)]} + 3O = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{C_6H_5[CH_2(CO_2H)]} + H_2O$$

*) Wir wollen noch erwähnen, dafs wir, um Zeit zu sparen, einen Theil des zu den folgenden Versuchen benutzten Aethylbenzols aus der bekannten Fabrik von Dr. Marquardt in Bonn bezogen haben. Dieselbe stellt den Kohlenwasserstoff nach der obigen Methode dar und liefert ihn in fast absolut reinem Zustande zu einem mäfsigen Preise.

und dafs die Verschiedenheit des Endproductes nur durch das verschiedene Verhalten dieser beiden Säuren bei weiterer Oxydation bedingt sei; denn während die Toluylsäure zu Terephtalsäure oxydirt wird, verwandelt sich die Alphatoluylsäure nach den Versuchen von Möller und Strecker*) unter Abspaltung von Kohlenstoff in Benzoësäure.

Da nun die verdünnte Salpetersäure im Allgemeinen weniger energisch auf die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe einwirkt und auch die Toluylsäure aus dem Xylol nur mit Salpetersäure, aber nicht mit Chromsäure erhalten werden kann: so war es möglich, dafs bei Anwendung von Salpetersäure auch beim Aethylbenzol die Reaction bei der Alphatoluylsäure inne halten würde. Freilich machte das Verhalten des Cumols aus der Cuminsäure und des Cymols dieses nicht gerade wahrscheinlich, aber trotzdem schien uns der Versuch von Wichtigkeit, da die niederen Glieder einer Reihe sich bei der Oxydation oft anders als die höheren, verhalten. — Das Aethylbenzol wird durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser) sehr leicht zu einer weifsen krystallinischen Säure oxydirt. Diese wurde abfiltrirt, durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure von etwas gleichzeitig gebildeter Nitrosäure befreit, dann in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser vollständig gereinigt. Sie war ganz verschieden von der Alphatoluylsäure, besafs aber alle Eigenschaften der *Benzoësäure*. Aus Wasser krystallisirte sie in den für die Benzoësäure characteristischen Formen und schmolz bei 119 bis 120°. Um jeden

*) Diese Annalen CXIII, 68.

Zweifel an der Identität dieser Säure mit der Benzoësäure zu beseitigen, haben wir sie durch Kochen mit Wasser und Kalkspathpulver in das Calciumsalz übergeführt. Dieses krystallisirte, genau so wie das benzoësaure Calcium, in langen, concentrisch vereinigten farblosen Prismen.

0,1563 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0251 Wasser und gaben 0,0635 $CaSO_4$ = 0,01867 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_7H_5O_2)$	242	72,03	—
Ca	40	11,90	11,94
$3H_2O$	54	16,07	16,05
	336	100,00.	

Das Aethylbenzol verhält sich demnach gegen verdünnte Salpetersäure genau so, wie gegen Chromsäure. Die Bildung von Alphatoluylsäure findet entweder gar nicht statt, oder es wird diese sofort unter Abspaltung von Kohlenstoff zu Benzoësäure weiter oxydirt.

3. *Bromäthylbenzol.* Fügt man zu gut abgekühltem Aethylbenzol nach und nach in kleinen Portionen 1 Mol. Brom und läfst das Gemisch 1 bis 2 Tage stehen, so wird fast die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs in die Monobromverbindung übergeführt, die sich durch Waschen mit Natronlauge und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation sehr leicht rein erhalten läfst. Sie bildet eine völlig farblose, wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 199° liegt und deren spec. Gewicht bei 13°,5 = 1,34 gefunden wurde. Die Analyse dieser Verbindung ist schon früher*) mitgetheilt worden.

Das Bromäthylbenzol löst sich leicht in rauchender Salpetersäure, wird dadurch aber selbst beim Kochen nur in dickflüssige, nicht krystallisirbare Nitroverbindungen verwandelt.

*) Diese Annalen CXXXIII, 226.

Durch ein Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure (2 Th. Bichromat, 3 Th. Schwefelsäure mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt) wird das Bromäthylbenzol ziemlich leicht oxydirt. Nach zweitägigem Sieden am aufwärts gerichteten Kühler wurde die gebildete Säure abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt und schliefslich aus Aether umkrystallisirt. — Sie besafs alle Eigenschaften der von Hübner, Ohly und Philipp*) aus Bromtoluol erhaltenen *Parabrombenzoësäure* (Bromdracylsäure). Aus Aether krystallisirte sie in kleinen Nadeln, aus siedendem Wasser in Blättchen. In kaltem Wasser war sie fast unlöslich, in heifsem etwas löslich. Sie schmolz bei 250 bis 251° und sublimirte in Blättchen. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_5BrO_2$.

I. 0,1321 Grm. gaben 0,2013 CO_2 = 0,0549 C und 0,0280 H_2O = 0,00311 H.

II. 0,2010 Grm. gaben 0,1860 AgBr = 0,07915 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	41,79	41,56
H_5	5	2,48	2,35
Br	80	39,81	39,37
O_2	32	15,92	—
	201	100,00.	

Parabrombenzoësaures Baryum $Ba\,2(C_7H_4BrO_2)$ wurde aus der Säure durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhalten. Es krystallisirte in kleinen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Blättchen. Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

---

*) Diese Annalen CXLIII, 247.

0,4489 Grm. gaben 0,1962 $BaSO_4$ = 0,11536 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_7H_4BrO_2)$	400	74,50	—
Ba	137	25,50	25,64
	537	100,00.	

Es zeigt dieses Salz keine Verschiedenheit von dem Baryumsalze der Säure aus Bromtoluol.

Parabrombenzoësaures Calcium $Ca\,2(C_7H_4BrO_2) + 1^1/_2H_2O$ krystallisirt in sternförmig gruppirten feinen Nadeln und ist in Wasser noch leichter löslich, als das Baryumsalz.

0,1839 Grm. verloren bei 150° 0,0101 H_2O und gaben 0,0215 CaO = 0,01535 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_7H_4BrO_2)$	400	85,66	—
Ca	40	8,56	8,34
$1^1/_2H_2O$	27	5,78	5,49
	467	100,00.	

Das zur Analyse benutzte Salz war neben Schwefelsäure getrocknet und hatte ein etwas verwittertes Aussehen angenommen. Es ist daher möglich, dafs das lufttrockene Salz mehr Wasser enthält.

Um die Identität unserer Säure mit der aus dem Bromtoluol entstehenden noch sicherer nachzuweisen, haben wir sie mit rauchender Salpetersäure behandelt. Sie wurde dadurch leicht in eine Säure verwandelt, welche alle Eigenschaften der von Hübner, Ohly und Philipp dargestellten *Nitroparabrombenzoësäure* (Nitrobromdracylsäure) $C_7H_4Br(NO_2)O_2$ besafs. Sie krystallisirte aus siedendem Wasser in kleinen Blättchen, schmolz bei 198 bis 199° und sublimirte in feinen Nadeln.

0,1417 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 6,7 CC. Stickgas bei 9°,5 und 740,5 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_4BrO_4$	232	94,31	—
N	14	5,69	5,52
	246	100,00.	

Nach diesen Versuchen kann es wohl kaum noch einem Zweifel unterliegen, dafs die aus dem Bromäthylbenzol entstehende Säure vollständig identisch mit der aus Bromtoluol erhaltenen ist. Es folgt hieraus aber, dafs das Aethyl im Aethylbenzol dem substituirend eintretenden Bromatom dieselbe Stelle anweist, wie das Methyl im Toluol, d. h. dafs im Bromäthylbenzol dasselbe Wasserstoffatom des Benzolrestes durch Brom ersetzt ist, wie im Toluol.

II. *Diäthylbenzol,* $C_6H_4\{^{C_2H_5}_{C_2H_5}$.

1. *Darstellung und Eigenschaften.* — Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs aus einem Gemisch von Bromäthylbenzol und Bromäthyl geschah genau in derselben Weise, wie die des Aethylbenzols. Die Einwirkung des Natriums begann meistens erst nach mehreren Stunden, dann aber wurde die Reaction sehr rasch so heftig, dafs trotz sehr guter Abkühlung von aufsen der gröfste Theil des Aethers abdestillirte. Die Zersetzung ist bei Weitem nicht so glatt, wie bei der Darstellung des Aethylbenzols. Es wird eine nicht unbeträchtliche Menge Aethylbenzol regenerirt, von dem sich das Diäthylbenzol aber leicht durch fractionirte Destillation trennen läfst.

Der gereinigte Kohlenwasserstoff ist eine wasserhelle Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch. Er siedet constant bei 178 bis 179° und sein spec. Gewicht wurde bei 15°,5 = 0,8707 gefunden.

0,1671 Grm. gaben 0,5418 CO_2 = 0,1478 C und 0,1591 H_2O = 0,0768 H.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	89,55	88,45
H_{14}	14	10,45	10,58
	134	100,00.	

Von rauchender Salpetersäure wird das Diäthylbenzol in eine flüssige Nitroverbindung verwandelt; auch beim Behandeln mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bilden sich selbst in der Wärme Anfangs nur dickflüssige Nitroverbindungen; hält man die Flüssigkeit aber längere Zeit in gelindem Sieden, so scheiden sich beim Erkalten grofse Krystalle ab, welche jedoch keine Nitroverbindung des Diäthylbenzols, sondern eine durch Oxydation gebildete Säure sind, die unter siedendem Wasser sich löst und daraus in fächerartig vereinigten Blättchen krystallisirt. Wir hatten bis jetzt nicht Material genug, um diese Säure genauer zu studiren. Terephtalsäure bildet sich bei dieser Behandlung jedenfalls nicht.

2. *Diäthylbenzolschwefelsäure*, $C_{10}H_{14}SO_3$. — Das Diäthylbenzol löst sich in rauchender Schwefelsäure sehr leicht unter Bildung dieser Säure. Die freie Säure, aus dem Baryumsalze dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in farblosen, an der Luft zerfliefslichen Blättchen.

Diäthylbenzolschwefelsaures Baryum, $Ba\,2(C_{10}H_{13}SO_3)$, ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung als eine weifse, kaum krystallinische Masse zurück. In Alkohol ist es schwerer löslich und krystallisirt daraus in Warzen oder kleinen Blättchen.

0,5499 Grm. gaben 0,2204 $BaSO_4$ = 0,12959 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_{10}H_{13}SO_3)$	426	75,77	—
Ba	137	24,33	23,57
	563	100,00.	

Diäthylbenzolschwefelsaures Kalium, $K,C_{10}H_{13}SO_3$, wurde aus dem Baryumsalz durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Kalium erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

3. *Verhalten des Diäthylbenzols gegen Chromsäure.* — Beim Erhitzen mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure in dem oben (S. 283) beim Bromäthylbenzol angegebenen Verhältnifs wird das Diäthylbenzol leicht oxydirt, und nach kurzer Zeit schon beginnt die Abscheidung einer weifsen, nicht krystallinischen Säure, deren Menge rasch zunimmt. Nach Beendigung der Oxydation, als der Kohlenwasserstoff ganz verschwunden war, wurde die Masse mit Wasser verdünnt und destillirt. Es ging eine deutlich sauer reagirende Flüssigkeit über. Die Destillation wurde, unter Ersetzung des übergegangenen Wassers, so lange fortgesetzt, bis das Destillat aufhörte saure Reaction zu zeigen, und darauf das ganze Destillat mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Es enthielt nur äufserst wenig Säure, denn beim Verdunsten hinterblieb nur eine Spur eines leicht löslichen Baryumsalzes, welches keine schwerlösliche aromatische Säure enthielt und sehr wahrscheinlich essigsaures Baryum war. Mit absoluter Gewifsheit konnte die Essigsäure jedoch nicht nachgewiesen werden; nur der Geruch beim Erwärmen des Salzes mit Schwefelsäure deutete auf die Gegenwart derselben hin.

Die im Destillationsrückstand befindliche organische Säure wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, durch Auflösen in kohlensaurem Natron, Wiederausfällen mit Salzsäure und Auswaschen mit heifsem Wasser gereinigt. Sie besafs die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der *Terephtalsäure.*

0,2788 Grm. gaben 0,5875 CO_2 = 0,16023 C und 0,0944 H_2O = 0,01049 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57,83	57,47
H_6	6	3,61	3,76
O_4	64	38,56	—
	166	100,00.	

Die Oxydation des Diäthylbenzols erfolgt demnach, wenn man von der geringen Spur der flüchtigen Fettsäure abstrahirt, nach der Gleichung :

$$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + 12O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} + 2CO_2 + 4H_2O$$

und es steht dieses Verhalten des Kohlenwasserstoffs in völligem Einklang mit der Gesetzmäfsigkeit, auf welche der Eine von uns früher *) hingewiesen hat. Da im Diäthylbenzol zwei Wasserstoffatome des Benzols durch Alkoholradicale ersetzt sind, mufs es als Endproduct der Oxydation Terephtalsäure geben.

4. *Verhalten des Diäthylbenzols gegen verdünnte Salpetersäure.* — Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure wird bei allen bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, in welchen zwei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale vertreten sind, nur das eine derselben in CO_2H verwandelt und zwar, wenn die beiden Alkoholradicale verschieden sind, dasjenige von ihnen, welches den höchsten Kohlenstoffgehalt hat. Die Untersuchung des Diäthylbenzols nach dieser Richtung schien uns von erhöhtem Interesse zu sein, theils weil bei allen früher bekannten Benzolkohlenwasserstoffen mit zwei Alkoholradicalen das eine derselben ein Methylatom ist und dieses bei unvollständiger Oxydation unangegriffen bleibt, so dafs alle Toluylsäure liefern, theils weil durch das Verhalten des Diäthylbenzols die wichtige Frage sicher entschieden wird, ob man aus den Oxydationsproducten der aromatischen Kohlenwasserstoffe einen untrüglichen Schlufs auf ihre Constitution ziehen kann. Der Eine von uns hat bekanntlich schon früher **) aus dem Verhalten des Cymols und des Cumols (aus der Cuminsäure) geschlossen, dafs ersteres Propyltoluol (Propylmethylbenzol) und

*) Diese Annalen CXXXVI, 318.

**) Zeitschr. f. Chem., n. F., I, 180 Anm.; diese Ann. CXXXVI, 318.

letzteres Propylbenzol sei. Dieser Ansicht ist später auch Kekulé beigetreten *), aber Kekulé hielt es für nöthig, noch speciell die Gründe mitzutheilen, welche ihn dazu veranlafsten. Diese sind beim Cumol genau dieselben, welche ich ausgesprochen hatte, beim Cymol dagegen genügt ihm die Entstehung von Toluylsäure und Terephtalsäure nicht, sondern er hält die Bildung von Cumol aus der Cuminsäure noch für wesentlich, um die Gegenwart von Propyl in diesem Kohlenwasserstoff anzunehmen. Deutlicher noch spricht Kekulé sich in seinem Lehrbuche hierüber aus. Er sagt Bd. II, S. 523 : „Das Cymol des Römisch-Kümmelöls giebt bei Oxydation entweder Toluylsäure oder Terephtalsäure und könnte demnach als *Diäthylbenzol* oder als Methylpropylbenzol angesehen werden. Berücksichtigt man dann weiter u. s. w.“ Nach der Ansicht von Kekulé ist demnach ein Schlufs auf die Constitution eines Kohlenwasserstoffes der Benzolreihe aus den Oxydationsproducten allein nicht in allen Fällen möglich, da zwei gleich zusammengesetzte aber ganz verschieden constituirte Kohlenwasserstoffe sich bei der Oxydation gleich verhalten. Nach unserer Meinung dagegen konnte das Diäthylbenzol nicht dieselben Producte wie das Propylmethylbenzol liefern, es konnte keine Toluylsäure daraus entstehen, wenigstens war es uns unverständlich, wie das mit dem ersten Kohlenstoffatom in das Benzol fest eingetretene eine Aethylatom $\mathrm{CH_2(CH_3)}$ bei der Oxydation in $\mathrm{CH_3}$ übergehen sollte. Man müfste dann annehmen, dafs ein mit dem zweiten Kohlenstoffatom verbundenes Wasserstoffatom während der Oxydation eine Wanderung nach dem ersten Kohlenstoffatom hin ausführte. Das schien uns aber sehr unwahrscheinlich zu sein; nach unserer Ansicht mufste viel-

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, I, 278; diese Annalen CXXXVII, 141 und 153.

mehr das Diäthylbenzol bei unvollständiger Oxydation sich genau so, wie das Dimethylbenzol verhalten, d. h. es mufste das eine Aethylatom ganz unangegriffen bleiben und das andere zu CO_2H oxydirt werden:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + 3O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CH_3\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + 6O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\C_2H_5\end{cases} + CO_2 + 2H_2O.$$

Die Entscheidung dieser Frage, welche uns von grofser theoretischer Bedeutung zu sein schien, war es hauptsächlich, welche uns zu der Darstellung und Untersuchung des Diäthylbenzols veranlafste. Unsere Versuche haben die Richtigkeit unserer Voraussetzung ergeben; sie lassen, wie wir glauben, keinen Zweifel daran, dafs das Diäthylbenzol eine mit der Xylylsäure isomerische Säure $C_9H_{10}O_2$ und nicht, wie Kekulé annimmt, Toluylsäure liefert.

Zur Darstellung dieser Säure, welche wir *Aethylbenzoësäure* nennen, wurde das reine Diäthylbenzol am aufwärts gerichteten Kühler mehrere Tage mit verdünnter Salpetersäure in gelindem Sieden gehalten. Die angewandte Salpetersäure wurde, um die Bildung von Nitrosäuren möglichst zu verhindern, etwas stärker verdünnt, als bei unseren früheren Versuchen. Am Geeignetsten zeigte sich ein Gemisch von 1 Vol. Säure von 1,39 spec. Gewicht mit $2^1/_2$ Vol. Wasser. Nach zwei bis drei Tagen war die Oxydation in der Regel beendigt. Die Masse wurde dann mit Wasser stark verdünnt, auf das ursprüngliche Volumen abdestillirt, und diese Operation so lange wiederholt, bis sich im Kühlrohr keine Krystalle mehr absetzten. Aus dem Destillate kann man die gröfste Menge der Säure durch Abfiltriren erhalten; den gelöst bleibenden Rest gewinnt man durch Verdunsten des mit kohlensaurem Natron neutralisirten Destillates und Ausfällen mit Salzsäure. Um jede Spur von Nitrosäure zu entfernen wurde die so erhaltene Säure darauf noch einige Zeit mit etwas

Zinn und concentrirter Salzsäure erwärmt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und die Säure durch Auflösen in kohlensaurem Natron, Wiederausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt.

0,1860 Grm. der über Schwefelsäure und bei 90° getrockneten Säure gaben 0,4903 $\Theta\Theta_2$ = 0,13372 Θ und 0,1125 $H_2\Theta$ = 0,0125 H.

	Berechnet		Gefunden
Θ_9	108	72,00	71,90
H_{10}	10	6,67	6,72
Θ_2	32	21,33	—
	150	100,00.	

Die reine Äethylbenzoësäure zeigt im Aeufseren sehr viel Aehnlichkeit mit der Benzoësäure; sie krystallisirt aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung, die sich beim Erkalten zuerst milchig trübt, in farblosen glänzenden Blättchen. Wird sie mit einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser gekocht, so schmilzt sie zu einem klaren, farblosen Oele. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem leichter, aber bei Weitem nicht so leicht löslich wie die Benzoësäure. Aus Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie in kleinen Prismen. Der Schmelzpunkt wurde bei der nur aus Alkohol krystallisirten Säure sowohl, wie auch bei der aus dem krystallisirten Baryum- und Calciumsalz gefällten constant bei 110 bis 111° beobachtet. Sie sublimirt vollständig unzersetzt schon bei niedriger Temperatur.

Aethylbenzoësaures Baryum, $Ba\,2(\Theta_9H_9\Theta_2) + 2\,H_2\Theta$, wurde durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in feinen concentrisch vereinigten Blättchen, die neben Schwefelsäure verwittern.

0,2121 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0159 $H_2\Theta$ und gaben 0,1049 Grm. $BaS\Theta_4$ = 0,06167 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_9O_2)$	298	63,28	—
Ba	137	29,08	29,07
$2H_2O$	36	7,64	7,49
	471	100,00.	

Aethylbenzoësaures Calcium, $Ca\,2(C_9H_9O_2)+4H_2O$, wurde wie das Baryumsalz erhalten. Es krystallisirt in federförmigen, zu grofsen Büscheln vereinigten, farblosen, glänzenden Nadeln, die in Wasser, namentlich in siedendem leicht löslich sind.

I. 0,1227 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0208 H_2O und hinterliefsen beim Glühen im Gebläsefeuer 0,0167 CaO = 0,01193 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_9O_2)$	298	72,69	—
Ca	40	9,75	9,72
$4H_2O$	72	17,56	16,95
	410	100,00.	

II. 0,1532 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0250 CaO = 0,01785 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_9O_2)$	298	88,17	—
Ca	40	11,83	11,65
	338	100,00.	

Aethylbenzoësaures Kupfer, $Cu\,2(C_9H_9O_2)$, ist ein hellblauer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag, den Kupfervitriol in der verdünnten Lösung des äthylbenzoësauren Natrons erzeugt.

0,2175 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,0483 CuO = 0,0384 Cu.

	Berechnet		Gefunden
$2(C_9H_9O_2)$	298	82,46	—
Cu	63,4	17,54	17,71
	361,4	100,00.	

Aethylbenzoësaures Silber, $AgC_9H_9O_2$. — Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung des äthylbenzoësauren Calciums

einen weifsen Niederschlag, der sich in sehr viel heifsem Wasser löst und daraus in feinen glänzenden Nadeln krystallisirt.

I. 0,2336 Grm. gaben 0,3574 $C\Theta_2$ = 0,09747 C und 0,0734 $H_2\Theta$ = 0,00815 H.

II. 0,1498 Grm. hinterliefsen 0,0596 Ag.

		Berechnet	Gefunden
C_9	108	42,02	41,72
H_9	9	3,50	3,48
Ag	108	42,02	41,88
Θ_2	32	12,46	—
	257	100,00.	

Die Aethylbenzoësäure ist verschieden von allen bis jetzt bekannten Säuren von gleicher Zusammensetzung. Wahrscheinlich identisch mit ihr wird aber die Säure sein, welche Kekulé erhalten wird, wenn der von ihm angekündigte synthetische Versuch *), Behandlung des Bromäthylbenzols mit Natrium und Kohlensäure, gelingt. — Die Aethylbenzoësäure entspricht der Parabrombenzoësäure (Bromdracylsäure), sie ist Parabrombenzoësäure, in welcher das Brom durch Aethyl ersetzt ist. Vielleicht wäre deshalb der Name Paraäthylbenzoësäure oder Aethyldracylsäure passender; denn es ist möglich, dafs eine aus der Brombenzoësäure oder nach dem Verfahren von Frankland und Duppa aus dem Benzoësäure-Aether mit Natrium und Jodäthyl dargestellte Säure etwas verschieden von unserer Säure sein wird. Bis jetzt liegt indefs kaum eine Thatsache vor, die uns zu der von Kekulé wiederholt betonten Annahme nöthigt, dafs die verschiedene Stellung des Alkoholradicals zu dem $C\Theta_2H$ einen Einfluſs auf die Eigenschaften der Säure ausübt. Einige Versuche, welche ich nächstens mittheilen werde, scheinen sogar gegen diese Annahme zu sprechen, und die Verschie-

*) Diese Annalen CXXXVII, 187.

denheit der Mesitylensäure von der Xylylsäure, welche Kekulé auf diese Weise erklärt*), ist, so weit unsere Versuche bis jetzt reichen, noch keineswegs ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme.

Bei weiterer Oxydation geht die Aethylbenzoësäure unter Abspaltung von Kohlenstoff in Terephtalsäure über :

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\C_2H_5\end{cases} + 6O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} + CO_2 + 2H_2O.$$

Dieses folgt schon aus dem vorhin besprochenen Verhalten des Diäthylbenzols beim Behandeln mit Chromsäure, aber auch Salpetersäure kann diese weitere Oxydation bewirken. Wendet man eine Säure von der oben angegebenen Verdünnung an, so bildet sich aufser einer kleinen Menge einer Nitrosäure nur Aethylbenzoësäure; ist die Salpetersäure aber nur wenig concentrirter, so entsteht gleichzeitig Terephtalsäure. Wir haben, um die auf diese Weise gebildete Säure rein zu erhalten, zunächst die Aethylbenzoësäure mit den Wasserdämpfen abdestillirt, dann das nach dem Erkalten des Destillationsrückstandes abgeschiedene Säuregemisch längere Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht, um alle Nitrosäure zu entfernen, und die hierbei ungelöst gebliebene Säure nach dem Auflösen in kohlensaurem Natron und Wiederausfällen mit Salzsäure schliefslich noch längere Zeit mit Alkohol ausgewaschen. Die so gereinigte Säure hatte die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Terephtalsäure.

0,1649 Grm. gaben 0,3518 CO_2 = 0,09585 C und 0,0599 H_2O = 0,00667 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57,83	58,12
H_6	6	3,61	4,03
O_4	64	38,57	—
	166	100,00.	

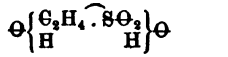
Göttingen, den 1. August 1867.

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, III, 214.

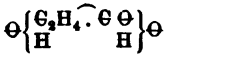
Ueber die Constitution der Phenylschwefelsäure;

von *G. Städeler.*

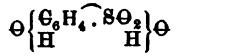
Die Phenylschwefelsäure, $C_6H_6SO_4$, entsteht auf gleiche Weise aus dem Phenol, wie die Aethylschwefelsäure aus dem Weingeist, und man nimmt deshalb an, dafs beide Körper gleiche Constitution besitzen, obwohl die Eigenschaften des Phenols und des Weingeists einerseits, und die der Aethylschwefelsäure und der Phenylschwefelsäure andererseits sehr wenig Uebereinstimmung zeigen. Viel wahrscheinlicher war es für mich, dafs die Phenylschwefelsäure der Isäthionsäure entsprechend zusammengesetzt sei, und dafs sie in demselben Verhältnifs zur Salicylsäure stehe, wie die Isäthionsäure zur Milchsäure:



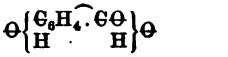
Isäthionsäure



Milchsäure



Phenylschwefelsäure



Salicylsäure.

Schon die grofse Beständigkeit der Phenylschwefelsäure und ihrer Salze, so wie das völlig gleiche Verhalten der Phenylschwefelsäure und der Salicylsäure gegen Eisenchlorid sprachen für das angedeutete Verhältnifs. Im Uebrigen war meine Ansicht leicht experimentell zu prüfen. Steht die Phenylschwefelsäure der Salicylsäure in der That so nahe, wie es die Formeln ausdrücken, haben wir sie als eine Salicylsäure anzusehen, in welcher das Carbonyl durch Sulfuryl vertreten ist, so mufs die Phenylschwefelsäure 1) auf gleiche Weise aus Phenol und Schwefelsäureanhydrid sich bilden lassen, wie die Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäureanhydrid, 2) müssen durch Substitution von 2 Wasser-

stoffatomen Salze mit 2 At. Base darstellbar sein, und 3) mufs sie in eine der Sulfosalicylsäure entsprechend zusammengesetzte Disulfonsäure verwandelt werden können.

Ich liefs zunächst von Herrn Klunge, der mir bei der vorliegenden Arbeit sehr wesentliche Hülfe geleistet hat, eine gröfsere Quantität phenylschwefelsauren Baryt darstellen. Farbloses krystallinisches Phenol wurde mit dem $1^1/_2$ fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt und geschüttelt, bis keine freiwillige Erhitzung mehr wahrgenommen wurde, dann 12 Stunden bei Seite gestellt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Der Krystallbrei wurde durch Pressen von der etwas alkalisch reagirenden Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Salz schofs jetzt in Drusen von durchschnittlich 1″ Durchmesser an, die aus einem Gewebe von langen haarfeinen Nadeln bestanden, völlig neutral reagirten und $2^1/_4$ Thl. Wasser von 15° zur Lösung bedurften. Die Lösung wurde selbst bei gröfster Verdünnung durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt, genau so, wie die Lösung der Salicylsäure und ihrer Salze.

Der phenylschwefelsaure Baryt enthält ursprünglich 5 Aeq. Wasser, aber er verwittert äufserst rasch, und man findet diesen Wassergehalt annähernd nur dann, wenn man grofse Drusen zur Analyse benutzt und diese zuvor von der verwitterten Kruste befreit. (Gefunden 14, 14,55 und 14,84 statt 15,71 pC. Wasser.) Untersucht man die verwitterten Krusten oder läfst man kleinere Drusen einige Zeit an der Luft liegen, so stimmen die analytischen Resultate mit Laurent's Beobachtungen überein. Die Formel:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_4.\overset{\frown}{S}\Theta_2\\ H\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta + 3\,aq.$$

verlangt 25,51 pC. Baryum und 10,06 pC. Wasser. Gefunden wurden 25,49 pC. Baryum und 10,04, 10,07 pC. Wasser.

Läfst man das zerriebene Salz sehr lange an der Luft liegen, so schreitet die Verwitterung noch weiter fort. In einem solchen Falle wurden nur 8,48 pC. Wasser gefunden. Stellt man das zerriebene Salz über Schwefelsäure, so entweicht das Wasser ziemlich bald fast vollständig.

Nachdem ich mich durch die vorstehenden Versuche mit den Eigenschaften des phenylschwefelsauren Baryts näher bekannt gemacht hatte, liefs ich Schwefelsäureanhydrid auf Phenol einwirken. Bei einer so starken Säure schien mir die Mitwirkung von Natrium überflüssig zu sein. In einen mit Wasser abgekühlten Kolben, welcher krystallinisches Phenol enthielt, wurden so lange die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid geleitet, bis die Krystalle zu einem farblosen Syrup zerflossen waren. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen des verschlossenen Kolbens wurde mit Wasser verdünnt und die milchige, nach Phenol riechende Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Das klare Filtrat lieferte beim Verdunsten einen Krystallbrei, der deutlich nach Phenol roch und durch eine anhängende Barytverbindung des Phenols, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, stark alkalisch reagirte. Zur Reinigung wurde die Krystallmasse in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann das frei gewordene Phenol durch Erhitzen entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Es schossen jetzt dieselben aus zarten Nadeln bestehenden Drusen an, wie man sie bei der gewöhnlichen Darstellung des phenylschwefelsauren Baryts erhält. Die Krystalle reagirten vollkommen neutral, gaben mit Eisenchlorid ein prachtvolles Violett, und enthielten im lufttrockenen Zustande 10,15 pC. Wasser und 25,39 u. 25,46 pC. Baryum.

Aus der Analyse und allen Eigenschaften der erhaltenen Verbindung geht hervor, dafs das Phenol durch Schwefel-

säureanhydrid und durch Schwefelsäurehydrat in dieselbe Säure übergeführt wird, in Phenylschwefelsäure.

Ich versuchte nun eine Verbindung dieser Säure mit 2 At. Baryum *) darzustellen, indem ich genau so verfuhr, wie Piria zur Darstellung des s. g. neutralen salicyls. Baryts. Ich vermischte eine warme concentrirte Lösung des gewöhnlichen Barytsalzes mit einer heifs gesättigten Barytlösung, worauf sich sofort ein schwerer, aus mikroscopischen Kügelchen bestehender Niederschlag abschied, der nach dem Erkalten der Flüssigkeit gesammelt und mit kohlensäurefreiem Wasser gewaschen wurde. Die Verbindung war sehr schwer löslich und reagirte stark alkalisch. Sie war dem neutralen salicylsauren Baryt entsprechend zusammengesetzt und enthielt auch dieselbe Menge Wasser :

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_4.\widehat{S\Theta_2} \\ Ba \qquad\quad Ba\end{matrix}\right\}\Theta + 4\,aq.$$

Die Formel verlangt 39,71 pC. Baryum, gefunden wurden 39,79 pC. Von dem Krystallwasser entwichen 3 Aeq. (berechnet 7,83, gefunden 7,34 pC.) bei 150°. Das vierte Aequivalent wird sehr hartnäckig zurückgehalten. Der ganze Krystallwassergehalt beträgt 10,43 pC. Die Gewichtsabnahme bei 225° betrug 9,76 pC.

Vermischt man die Lösung des Salzes mit Eisenchlorid, so tritt ebenfalls violette Färbung ein, aber weniger schön, und allmälig scheidet sich etwas Eisenoxyd ab.

Dieses Salz spricht entschieden gegen die bisher für die Phenylschwefelsäure angenommene Formel : $H.C_6H_5\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Wäre diese Formel richtig, so könnte ein Salz von der gefundenen Zusammensetzung nicht existiren.

Die Phenylschwefelsäure, oder besser *Phenylensulfonsäure*, enthält offenbar, ebenso wie die Salicylsäure (Phenylen-

*) Ba = 68,5.

carbonsäure), 2 Hydroxylatome, von denen das eine mit Sulfuryl, das andere mit Phenylen verbunden ist. Dem entsprechend reagiren die Salze mit 1 At. Base neutral, die mit 2 At. Base alkalisch.

Es konnte jetzt keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs sich auch eine der Sulfosalicylsäure entsprechende Disulfonsäure werde darstellen lassen. Diese Säure entsteht in der That sehr leicht. Man braucht nur Phenylensulfonsäure oder ihr Barytsalz mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen, dann mit Wasser zu verdünnen und mit kohlensaurem Baryt zu sättigen, so schiefst beim Verdampfen das Barytsalz der neuen Säure an. Vom phenylensulfonsauren Baryt unterscheidet sich dieses Salz schon durch seine Form, seine geringere Löslichkeit (es bedarf bei 15° 5,1 Thl. Wasser zur Lösung), und sein Verhalten gegen Eisenchlorid, wodurch es nicht violett, sondern rubinroth gefärbt wird. Ich nenne diese Säure *Phenetyldisulfonsäure*, da sie das vom Benzol abstammende trivalente Radical Phenetyl *) enthält, das mit zwei seiner Valenzen an zwei Sulfurylatome gebunden ist. Die Bildung der Säure aus der Phenylensulfonsäure ergiebt sich aus folgender Gleichung :

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\overset{\frown}{C_6H_4}.S\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left\{\begin{matrix}S\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = H_2\Theta + \Theta\left\{\begin{matrix}\overset{\frown\frown}{C_6H_3}.2S\Theta_2\\ H\qquad H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Phenylensulfonsäure — Phenetyldisulfonsäure.

*) Benzol : $C_6H_6^{0}$, Phenyl : C_6H_5', Phenylen : C_6H_4'', Phenetyl : C_6H_3''', Phenetylen : C_6H_2''''. — Das Phenetyl ist das Radical der s. g. Pyrogallussäure, für die der Name *Gallin* passender sein dürfte; mit einer Valenz an Carbonyl gebunden, bildet es das Radical der Oxysalicylsäure. Die Carbonylverbindung des Phenetylens ist das Radical der Gallussäure :

$$\left\{\begin{matrix}C_6H_3\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \Theta_2\left\{\begin{matrix}\overset{\frown}{C_6H_3}.C\Theta\\ H_2\qquad H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \Theta_3\left\{\begin{matrix}\overset{\frown}{C_6H_2}.C\Theta\\ H_2\qquad H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Gallin — Oxysalicylsäure — Gallussäure

Um die Säure in gröfserer Menge darzustellen, habe ich Phenol mit dem 10fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt, und die Mischung einige Stunden auf dem Wasserbade oder kürzere Zeit über freiem Feuer auf etwa 200° erhitzt. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Der phenetyldisulfonsaure Baryt schofs dann in kurzen dicken Prismen an, die gewöhnlich zn Drusen oder Krusten verwachsen waren und durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden konnten. Am Schönsten erhielt ich das Salz, als ich aus den neutral reagirenden Krystallen ein saures Salz darzustellen versuchte, indem ich die zerriebenen Krystalle unter Erwärmen in so viel Normalschwefelsäure löste, als zur Bindung der Hälfte des Baryts erforderlich war. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte das neutral reagirende Salz in grofsen glas- und perlmutterglänzenden oblongen Tafeln mit zugeschärften Rändern, welche als Combination der vorherrschenden Längsflächen mit einem orthorhombischen Prisma von nahezu 120° und mit einem stumpfen Längsdoma angesehen werden können, woran auch noch die Basisflächen vorkommen. — Ein saures Barytsalz scheint nicht zu existiren; als die Krystallisation des neutral reagirenden Salzes beendigt war, blieb fast reine Phenetyldisulfonsäure zurück.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel :

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\overset{\frown\frown}{C_6H_3 \cdot 2\,S\Theta_2} \\ H \qquad\qquad Ba_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 8\,aq.$$

Sie verlangt 29,72 pC. Baryum, 13,88 Schwefel und 15,62 Wasser. Im Mittel von vier sehr nahe übereinstimmenden Analysen (Salze von verschiedener Darstellung) wurden 29,65 pC. Baryum, 13,93 Schwefel und 15,45 Wasser gefunden. Zur Austreibung des ganzen Wassergehaltes mufste

auf 225° erhitzt werden. Zwischen 100 und 120° entweichen 7 Aeq. Wasser.

Kocht man eine Lösung des phenetyldisulfonsauren Baryts mit kohlensaurem Baryt, so wird Baryt aufgenommen und man erhält ein alkalisch reagirendes Filtrat. Etwas von diesem alkalischen Salze bildet sich auch schon beim Sättigen der erhitzten Mischung von Phenol und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, und in Folge dessen pflegen die vom phenetyldisulfonsauren Baryt getrennten Mutterlaugen stets alkalisch zu reagiren.

Dampft man diese Laugen auf ein kleines Volumen ein, so erhält man eine sehr unansehnliche Krystallisation, und in einem Falle hatte sich so viel von dem alkalisch reagirenden Salze gebildet, dafs es mir gelang, dasselbe zu isoliren. Die Salzmasse wurde durch Pressen von der Mutterlauge befreit und der Rückstand wiederholt mit wenig Wasser behandelt. In die Lösung ging hauptsächlich neutraler phenetyldisulfonsaurer Baryt, und es blieb ein pulverförmiges Salz zurück, das auch in siedendem Wasser schwer löslich war, stark alkalisch reagirte, und durch Eisenchlorid auf gleiche Weise gefärbt wurde, wie das neutral reagirende Salz.

Aus der Analyse ergab sich, dafs in dem pulverförmigen Salze auch das dritte Wasserstoffatom der Phenetyldisulfonsäure durch Baryum vertreten war. Die Zusammensetzung der lufttrockenen Verbindung entsprach der Formel :

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\overbrace{C_6H_3\cdot 2SO_2}\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 6\text{ aq.}$$

Sie verlangt 40,34 pC. Baryum, 12,56 Schwefel und 10,60 Wasser. Gefunden wurden 40,40 pC. Baryum (Mittel von zwei Bestimmungen) und 12,48 pC. Schwefel. Bei 170° verliert das Salz 4 Aeq. Wasser (berechnet 7,07, gefunden

7,03 pC.), und es bleibt ein Salz mit 2 Aeq. Wasser zurück, das nur schwierig den ganzen Wassergehalt verliert. Bei 225° betrug die Gewichtsabnahme 9,73 statt 10,60 pC.

Die auffallende Erscheinung, dafs dieses schwerlösliche Salz in die Mutterlauge übergeht, erklärt sich daraus, dafs dasselbe in ansehnlicher Menge von dem neutralen Salz gelöst wird. Ob dabei eine Verbindung von bestimmtem Aequivalentverhältnifs entsteht, habe ich nicht untersucht.

Ein anderer Weg zur Darstellung des Salzes besteht darin, dafs man eine heifse concentrirte Lösung des neutralen phenetyldisulfonsauren Baryts mit einer heifs gesättigten Barytlösung vermischt. Das sich alsbald abscheidende undeutlich krystallinische Salz enthält aber nur 3 Aeq. Krystallwasser, von denen 2 Aeq. ebenfalls bei 170° zurückgehalten werden.

Das lufttrockene Salz enthielt im Mittel von zwei Bestimmungen 42,63 pC. Baryum und verlor bei 170° 1,9 pC. Wasser. Nach der Formel :

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_3 \\ Ba\end{matrix}\overset{\frown}{\underset{\smile}{\begin{matrix}2S\Theta_2 \\ Ba\end{matrix}}}\right\}\Theta_2 + 3\,aq.$$

mufs es 42,5 pC. Baryum enthalten und bei 170° mufsten 1,86 pC. Wasser entweichen.

Die freie Phenetyldisulfonsäure habe ich aus dem lufttrockenen neutralen Barytsalz durch Zersetzen mit der berechneten Menge Normalschwefelsäure dargestellt. Läfst man das Filtrat an der Luft verdunsten, so erhält man einen dünnflüssigen Syrup, der über Schwefelsäure rasch an Consistenz zunimmt, worauf die Krystallisation genau so beginnt, wie Mendius die Krystallisation der Sulfosalicylsäure beschreibt. Es bilden sich lange farblose seideglänzende Nadeln, die sehr regelmäfsig von einem gemeinsamen Mittelpunkt auslaufen. Nach wenigen Tagen verschwindet der Syrup vollständig und das Ganze ist in eine harte weifse Krystallmasse verwandelt.

Die Phenetyldisulfonsäure ist in hohem Grade hygroscopisch, sie zerfliefst sofort an der Luft und eignet sich deshalb nicht für die Analyse. Von absolutem Weingeist wird sie reichlich, aber etwas langsam gelöst, in absolutem Aether ist sie unlöslich.

Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid dieselbe rubinrothe Färbung wie das Barytsalz, während die weingeistige Lösung violett gefärbt wird, genau so wie die Lösung der Phenylensulfonsäure, und die Farbe bleibt dieselbe auf Zusatz von Wasser. Ich mufs es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob durch Einwirkung des Weingeistes eine Reduction zu Phenylensulfonsäure stattfindet; es wäre diefs sehr merkwürdig, da die Phenetyldisulfonsäure eben so wie die Phenylensulfonsäure mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich zu zersetzen.

Die Phenetyldisulfonsäure ist dieselbe Säure, die soeben Weinhold im Juliheft dieser Annalen unter dem Namen Oxyphenylendisulfonsäure : $2\,HO\,.\,(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$, beschrieben hat. Da aus meiner Untersuchung hervorgeht, dafs die Säure 3 durch basische Radicale vertretbare Wasserstoffatome enthält, so konnte ich den von Weinhold vorgeschlagenen Namen, der nur für die von ihm aufgestellte Formel pafst, nicht annehmen.

Ich glaube, dafs die von mir angestellten Versuche ausreichend sind, um darzuthun, dafs die Phenylensulfonsäure (Phenylschwefelsäure) nicht der Aethylschwefelsäure, sondern der Isäthionsäure zur Seite steht, dafs sie also als eine Salicylsäure angesehen werden mufs, in welcher das Carbonyl durch Sulfuryl vertreten ist. Auffallend ist es nur, dafs es Mendius*) nicht gelang, Salze der Sulfosalicylsäure mit

*) Diese Annalen CIII, 39.

3 At. Base darzustellen; die Möglichkeit der Existenz solcher Salze stellt er übrigens nicht in Abrede (S. 50 u. 60), und bei seinem Versuche, ein basisches Barytsalz darzustellen, konnte dieses durch die einwirkende Kohlensäure wieder zerstört werden. Die Bildung der Sulfosalicylsäure spricht jedenfalls dafür, dafs sie 3 vertretbare Wasserstoffatome enthält :

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_4\cdot C\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + S\Theta_2\Theta = \Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_3\cdot(S\Theta_2\cdot C\Theta)\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Salicylsäure — Sulfosalicylsäure.

Ich gedenke einige neue Versuche über die Verbindungsfähigkeit dieser Säure mit Basen anzustellen, und hoffe darüber bald berichten zu können.

Zürich, Juli 1867.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

45) Ueber die Amine des Benzylalkohols;

von *H. Limpricht.*

Das Radical des Benzylalkohols, C_7H_7, bildet drei vom Ammoniak sich ableitende Basen

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N, \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_7\\ C_7H_7\\ H\end{matrix}\right\}N, \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_7\\ C_7H_7\\ C_7H_7\end{matrix}\right\}N,$$

Benzylamin — Bibenzylamin — Tribenzylamin

die Cannizzaro schon entdeckt und zum Theil untersucht hat. Das Bibenzylamin scheint ihm noch nicht im reinen Zustande bekannt gewesen zu sein, er vermuthet es nur als

Verunreinigung in seinem Benzylamin*); etwas ausführlicher sind seine Angaben über die beiden andern Basen. — Meine Mittheilungen über diese Körper machen auch noch keine Ansprüche auf Vollständigkeit; doch hoffe ich später, wenn ich erst wieder über mehr des ziemlich schwierig zu beschaffenden Materials verfügen kann, einige Lücken ausfüllen zu können.

Die Basen des Benzylalkohols entstehen bei Einwirkung des Chlorbenzyls auf Ammoniak, in welchem 1 At. H nach dem andern durch das Radical C_7H_7 ersetzt wird. Bemerkenswerth ist die grofse Verschiedenheit in der Festigkeit, mit welcher die 3 At. Benzyl gebunden werden : Während sich aus dem Tribenzylamin sehr leicht das Bibenzylamin gewinnen läfst, ist die Darstellung des Benzylamins aus letzterem schon mit mehr Schwierigkeiten verknüpft und gelingt die Bildung des Ammoniaks aus dem Benzylamin nur unvollständig.

Zur *Darstellung* dieser Basen läfst man weingeistiges Ammoniak auf Chlorbenzyl bei 100° einwirken. Es ist nicht nöthig, hierzu ganz reines Chlorbenzyil zu nehmen, sondern das zwischen 170 und 190° siedende, welches man aus dem mit Chlor in der Wärme behandelten Toluol durch fractionirte Destillation abscheidet, genügt vollkommen. Man mischt in weiten Glasröhren 1 Vol. desselben mit 2 Vol. weingeistigem Ammoniak — durch Sättigen des käuflichen absoluten Alkohols mit Ammoniakgas dargestellt —, schmilzt die Glasröhren zu und läfst sie 24 Stunden auf dem Dampfapparat liegen. Der Inhalt hat sich dann in einen Krystallbrei verwandelt, den man in einen Kolben schüttet und durch Destillation von der gröfsten Menge Weingeist und etwa noch vorhandenem Ammoniak befreit. Das Destillat kann natürlich

*) Diese Annalen Supplementband IV, 25.

nach dem Sättigen mit Ammoniak wiederum zur Darstellung der Basen dienen. Der Rückstand im Destillationsgefäfs wird mit Wasser vermischt, der Niederschlag in heifsem Weingeist gelöst und die mit Salzsäure versetzte Lösung langsam erkalten gelassen. In der Regel setzen sich Anfangs Säulen oder Nadeln von salzsaurem Tribenzylamin ab, und das Filtrat liefert nach der Concentration zuerst ein Gemenge dieses Salzes mit Blättern von salzsaurem Bibenzylamin, später fast reines salzsaures Bibenzylamin, und die zum Syrup verdunstete und mehreremal in kaltem Wasser gelöste, filtrirte und wieder abgedampfte Mutterlauge noch salzsaures Benzylamin. Auch in dem Wasser, welches zur vollständigeren Abscheidung der Basen nach dem Abdestilliren des Weingeistes zugefügt wurde, ist noch Benzylamin enthalten und wird daraus durch Sättigen mit Salzsäure, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit heifsem absolutem Alkohol (um Salmiak zurückzuhalten) als salzsaure Verbindung gewonnen. — Wie aus dem Angeführten hervorgeht ist von den drei Chlorwasserstoffverbindungen in Weingeist am Schwersten löslich die des Tribenzylamins, dann die des Bibenzylamins, und am Leichtesten löslich die des Benzylamins. Die letztere vollständig zu reinigen ist leicht; salzsaures Tribenzylamin und Bibenzylamin mufs man von einander trennen, entweder durch häufiges Umkrystallisiren aus Weingeist, oder noch bequemer aus Wasser, in welchem sich das salzsaure Bibenzylamin in der Siedhitze ziemlich leicht, das salzsaure Tribenzylamin kaum löst.

Ich habe bei allen Darstellungen immer alle drei Basen erhalten: In bei weitem kleinster Menge stets das Benzylamin, in sehr schwankenden Verhältnissen das Tribenzylamin und Bibenzylamin, zuweilen neben viel Tribenzylamin nur Spuren von Bibenzylamin, zuweilen umgekehrt. Dafs auf die gröfsere Ausbeute an der einen oder andern Base die Con-

centration des weingeistigen Ammoniaks, die Temperatur bei der Bildung und andere Umstände mafsgebend sind, unterliegt wohl keinem Zweifel, doch habe ich Erfahrungen darüber nicht gesammelt.

Tribenzylamin $(C_7H_7)_3N$. — Die heifse weingeistige Lösung des salzsauren Tribenzylamins wird mit Natronlauge und Wasser vermischt, der Niederschlag nach einigen Stunden gesammelt und nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heifsem Weingeist umkrystallisirt. Grofse weifse Blätter, zuweilen auch nadelförmige Krystalle (wie es scheint aus der Lösung in verdünntem Weingeist), die sich sehr leicht in Aether und heifsem Weingeist, schwer in kaltem Weingeist, nicht in Wasser lösen. Das Tribenzylamin schmilzt bei 91° und läfst sich unverändert überdestilliren, wenn man geringe Mengen in einer kleinen Retorte rasch sehr stark erhitzt. Wird aber eine gröfsere Menge in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer erwärmt, so steigt die Temperatur schnell über 300°, und erhält man sie nach Entfernung des Thermometers längere Zeit (ungefähr 12 Stunden) zwischen etwa 300° und 400°, so bekommt man ein farbloses Destillat, zum Theil aus Toluol (Siedep. 112°) bestehend, der Retortenhals bekleidet sich mit Krystallen, und in der Retorte bleibt ein brauner, harziger, fast die Hälfte des angewandten Tribenzylamins betragender Rückstand, der bei oben erwähnter Temperatur kein Destillat mehr liefert und sich in heifsem Weingeist sehr schwer löst. Genauer habe ich diese jedenfalls sehr complicirte Zersetzung noch nicht studirt.

Salpetersaures Tribenzylamin $(C_7H_7)_3N, NHO_3$. Die weingeistige Lösung des Tribenzylamins mit wenig Salpetersäure vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, liefert dieses Salz in durchsichtigen rhombischen (?) Krystallen, die bei 124° schmelzen. — Dieselbe Verbindung bildete sich, als in die kalt gehaltene weingeistige Lösung des Tribenzyl

amins salpetrige Säure geleitet wurde, wobei keine Gasentwickelung bemerkbar war. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen körnigen Krystalle besafsen nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist dieselbe Form, denselben Schmelzpunkt und es lieferten

0,354 Grm. mit Salzsäure befeuchtet und bei 100° getrocknet 0,327 Grm. = 92,3 pC. salzs. Tribenzylamin,

genau so viel, als aus dem salpetersauren Salze erhalten werden soll.

Die Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Tribenzylamin verläuft nicht immer gleich, auch wenn man dieselben Bedingungen einzuhalten glaubt. Beim Eintragen des Tribenzylamins in die concentrirteste Salpetersäure findet Lösung unter Wärmeentwickelung statt; Wasser fällt dann harzige Flocken, die sich kaum in Weingeist, leicht in Aether lösen und beim Verdunsten des letzteren wieder als weiches Harz zurückbleiben, welches zur Untersuchung nicht einladend war. — Als Tribenzylamin mit roher käuflicher Salpetersäure erhitzt und zugleich salpetrige Säure hindurchgeleitet wurde, bildeten sich in der Regel aufser dem salpetersauren Salze wieder ein durch Wasser fällbares gelbes Harz und Bittermandelöl und Benzoësäure. Nur einmal war die Reaction eine andere: das Tribenzylamin verwandelte sich in eine auf der Salpetersäure schwimmende Oelschicht, die sich beim Verdünnen mit Wasser noch vermehrte und erst nach längerem Stehen in der Kälte erstarrte. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist, in welchem sie sich leicht löste, wurden kleine bei 40° schmelzende Blättchen gewonnen; doch änderte sich der Schmelzpunkt und auch die Zusammensetzung nach mehrmaligem Umkrystallisiren, und ich bin nicht im Stande, Aufschlufs über die Natur dieser Verbindung zu geben.

Wird *salzsaures Tribenzylamin* im Oelbade auf 250°

erhitzt, während man einen Strom von *trocknem Chlorwasserstoff* darüber leitet, so destillirt langsam Chlorbenzyl über, und wenn das Auftreten desselben sehr nachläfst, besteht der Rückstand aus salzsaurem Bibenzylamin :

$$(C_7H_7)_3N, HCl + HCl = C_7H_7Cl + (C_7H_7)_2HN, HCl.$$

Das Chlorbenzyl siedete bei 177° (uncorr.) und gab beim Erwärmen mit weingeistigem Ammoniak Krystalle von Tribenzylamin. (Bequemste Reaction zur Erkennung kleiner Mengen Chlorbenzyl.)

Namentlich bei zu lange fortgesetztem Einleiten des Chlorwasserstoffs löst sich das salzsaure Bibenzylamin nicht vollständig in heifsem Wasser, sondern hinterläfst mehr oder weniger eines dicken Oeles, das in Weingeist und Aether leicht löslich ist und daraus theilweise in Krystallen sich abscheidet; in diesem Falle ist in der wässerigen Lösung auch Ammoniak nachzuweisen.

Setzt man zu mit *Wasser* übergossenem Tribenzylamin *Brom* und destillirt, so gehen mit den Wasserdämpfen Bromwasserstoff und Bittermandelöl über und der Rückstand enthält bromwasserstoffsaures Bibenzylamin :

$$(C_7H_7)_3N + Br_2 + H_2O = (C_7H_7)_2HN, HBr + C_7H_6O + HBr.$$

Das Bittermandelöl wurde an seinem characteristischen Geruch, an der mit saurem schwefligsaurem Natrium entstehenden krystallinischen Verbindung und an der Umwandlung in Benzoësäure beim Stehen an der Luft erkannt.

Das Tribenzylamin mit *Wasser* und *Jod* in zugeschmolzenen Röhren 4 Stunden auf 120° erhitzt zersetzte sich auf ganz gleiche Weise, unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Bibenzylamin, Bittermandelöl und Jodwasserstoffsäure.

Schliefst man bei der Einwirkung des *Broms* auf Tribenzylamin das Wasser aus, indem man es in vollkommen reinem Aether löst, so bildet sich eine gelbe nicht krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $[(C_7H_7)_3N]_2Br_6$.

Wegen der Unfähigkeit dieser Verbindung, zu krystallisiren, und wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit war die Formel schwierig zu ermitteln; doch kann die Richtigkeit derselben nach den folgenden Versuchen nicht bezweifelt werden : In vollkommen wasserfreiem Aether gelöstes Tribenzylamin wurde mit trocknem Brom versetzt und der Niederschlag mit wasserfreiem Aether ausgewaschen; der abgelaufene Aether hinterliefs bei der Destillation keinen Rückstand, alles Tribenzylamin war also im Niederschlage.

0,3525 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages gaben beim Lösen in einer heifsen Lösung von salpetersaurem Silber 0,3695 Grm. Bromsilber, entsprechend 44,6 pC. Br; obige Formel verlangt 45,5 pC. Br.

Auf gleiche Weise wurden 3,76 Grm. Tribenzylamin in diese Bromverbindung verwandelt und dann mit Wasser auf 120° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, wobei die sogleich zu besprechende Zersetzung eintritt.

Von der auf 250 CC. gebrachten Lösung wurden 100 CC. mit Silberlösung gefällt und 2,848 Grm. Bromsilber, entsprechend 1,21 Grm. Brom gewonnen. Die 3,76 Grm. Tribenzylamin hatten also 3,025 Grm. Brom, oder 1 Mol. $(C_7H_7)_3N$(= 287) 231 Brom aufgenommen, was mit der nach der angenommenen Formel berechneten Menge 3 At. = 240 Brom hinlänglich übereinstimmt.

Die Zersetzung dieser Verbindung mit Wasser endlich liefert einen weiteren Beweis für die angenommene Zusammensetzung; es treten dabei Bittermandelöl, bromwasserstoffsaures Bibenzylamin, Bromwasserstoff und freies Brom auf :

$$[(C_7H_7)_3N]_2Br_6 + 2H_2O = 2C_7H_6O + 2(C_7H_7)_2HN, HBr + 2HBr + 2Br.$$

Bei der Destillation mit Wasser in einer Retorte gehen zuerst freies Brom und Bittermandelöl (welches, wie schon angeführt, nachgewiesen wurde) und dann Bromwasserstoff über; der Rückstand in der Retorte enthält nur bromwasserstoffsaures Bibenzylamin, kein Benzylamin, welches sich in der letzten Mutterlauge hätte finden müssen.

Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich mit dem Tribenzylamin unter starker Wärmeentwickelung und Bildung einer braunen Masse, deren wässerige Lösung nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum ein Filtrat lieferte, aus welchem nur braun gefärbte, amorphe Baryumsalze gewonnen werden konnten.

Wird statt des Schwefelsäureanhydrids *rauchendes Vitriolöl* angewandt, so löst sich das Tribenzylamin unter Wärmeentwickelung, ohne dafs dunklere Färbung eintritt, und man kann aus der wässerigen Lösung auf bekannte Weise weifse, leicht lösliche, undeutlich krystallisirende Salze erhalten. Ich habe mich mit der Untersuchung der Salze lange beschäftigt und glaube, dafs zunächst das Tribenzylamin mit dem Schwefelsäureanhydrid sich vereinigt nach der Gleichung:

$$(C_7H_7)_3N + 3SO_3 = C_{21}H_{21}NS_3O_9,$$

und dafs letztere Verbindung auf Zusatz von Wasser in zwei Säuren sich umsetzt, nämlich:

$$C_{21}H_{21}NS_3O_9 + H_2O = C_{14}H_{15}NS_2O_6 + C_7H_8SO_4.$$

Die Trennung dieser Säuren oder ihrer Salze ist mir aber nicht gelungen, obgleich ich die Versuche mehreremal mit ziemlich grofsen Mengen Material ausgeführt und die Isolirung der Salze durch Krystallisation und partielle Fällung mit Weingeist versucht habe.

Das Gemenge der beiden Säuren ist sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, trocknet zu einer zähen Masse ein und ist nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Die *Baryumsalze* sind sehr leicht löslich in Wasser und scheiden sich auf Zusatz von wenig Weingeist langsam in Form kleiner Warzen, auf Zusatz von mehr Weingeist als pulveriger Niederschlag ab. Die nach einander durch partielle Fällung mit Weingeist gewonnenen Niederschläge wurden zuerst über Schwefelsäure, zuletzt bei 150° getrocknet; einige Versuche zeigten, dafs sie dann bei 200° nicht mehr am

Gewicht verloren. In der procentischen Zusammensetzung zeigten die zuerst und zuletzt erhaltenen Fällungen kaum Unterschiede; die Zahlen näherten sich bald mehr der einen, bald mehr der andern Formel :

$C_{14}H_{13}NS_2O_6, \overset{''}{Ba}$		
C	168	34,2
H	13	2,6
Ba	136	27,7
N	14	2,8
S	64	13,0
O	96	19,7
	491	100,0

$(C_7H_7SO_4)_2\overset{''}{Ba}$		
C	168	32,9
H	14	2,7
Ba	136	26,7
S	64	12,5
O	128	25,2
	510	100,0.

	Gefunden							
C	34,3	34,3	—	34,2	34,2	33,2	33,8	33,2
H	2,7	3,0	—	2,9	3,0	3,2	2,8	2,8
Ba	27,5	27,3	26,9	27,3	26,7	26,7	27,0	26,8
N	—	1,3	2,4	—	2,0	—	—	—
S	14,0	—	—	—	13,8	—	—	—

Die *Calciumsalze* gleichen vollkommen den Baryumsalzen und auch bei ihnen war keine Trennung zu erreichen.

$C_{14}H_{13}NS_2O_6,Ca$		
C	168	42,5
H	13	3,2
Ca	40	10,1
N	14	3,5
S	64	16,2
O	96	24,5
	395	100,0

$(C_7H_7SO_4)_2Ca$		
C	168	40,6
H	14	3,3
Ca	40	9,7
S	64	15,5
O	128	30,9
	414	100,0

	Gefunden		
C	42,2	42,4	—
H	3,5	4,0	—
Ca	9,8	—	9,9
N	—	1,3	1,4
S	—	—	15,5

Die *Bleisalze*, durch Neutralisation des Säuregemenges mit kohlensaurem Blei dargestellt, waren harzig und nicht

geeignet zur Analyse. — Auch andere Salze konnten nicht in besseren Krystallen gewonnen werden, und wurden deshalb die Versuche zur Trennung der Säuren aufgegeben.

Endlich mag noch erwähnt werden, dafs das Tribenzylamin mit reinem Anilin und Arsensäure erhitzt einen prachtvollen Farbstoff liefert, der von kohlensaurem Natrium aus der salzsauren Lösung als braungelber Niederschlag gefällt wird. In Weingeist oder Salzsäure löst er sich mit intensiv violetter Farbe, aber weder der reine Farbstoff noch ein Salz desselben konnte in Krystallen erhalten werden.

Bibenzylamin $(C_7H_7)_2HN$. — Die Abscheidung des salzsauren Bibenzylamins aus dem Gemenge der drei Basen, welche sich bei Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf Chlorbenzyl bilden, ist schon S. 306 beschrieben. Aufserdem läfst es sich sehr leicht aus dem Tribenzylamin nach ebenfalls vorhin schon beschriebenen Methoden gewinnen: Ueber trocknes Tribenzylamin wird bei 250° Chlorwasserstoff geleitet; Tribenzylamin wird mit Wasser und Brom erhitzt oder auch der in einer ätherischen Tribenzylaminlösung mit Brom erhaltene Niederschlag mit Wasser erhitzt; Tribenzylamin wird mit Wasser und Jod auf 120° erhitzt.

Zur Darstellung des reinen Bibenzylamins wird die concentrirte wässerige Lösung eines Salzes mit concentrirter Natronlauge versetzt, mit Aether geschüttelt, von der abgehobenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. — Das Bibenzylamin ist ein vollkommen farbloses, dickflüssiges Liquidum, bei nicht sehr sorgfältiger Darstellung häufig etwas gelb gefärbt, besitzt bei 14° das spec. Gewicht 1,033 und löst sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser. Aus der Luft zieht es keine Kohlensäure an. Bei raschem Erhitzen kleiner Mengen destillirt es bei einer 300° übersteigenden Temperatur unverändert über; werden aber gröfsere Mengen

erwärmt, so treten schon etwas über 100° flüchtige Zersetzungsproducte auf, ein eingesenktes Thermometer steigt langsam bis 310° und bei dieser Temperatur bleibt ein bedeutender, dickköliger, gelber Rückstand in der Retorte.

Das Bibenzylamin verwandelt sich beim Erhitzen mit Chlorbenzyl auf 100° rasch in Tribenzylamin. Mit Jodäthyl einige Stunden auf 110° erhitzt entsteht Aethyl-Bibenzylamin.

Chlorwasserstoffsaures Bibenzylamin $(C_7H_7)_2HN, HCl$. Bei freiwilligem Verdunsten der weingeistigen Lösung grofse flache Prismen, beim Erkalten der heifsen weingeistigen oder wässerigen Lösung dünne Blätter, häufig auch — namentlich wenn es nicht ganz rein ist — harte, aus kleinen Warzen bestehende Krusten bildend. In heifsem Wasser und Weingeist ist es leicht, in der Kälte weit weniger löslich, in Aether unlöslich. Schmelzp. 256°.

0,255 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,157 Chlorsilber.

0,302 „ „ „ „ „ 0,798 Kohlensäure und 0,197 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C	168	72,0	72,0
H	16	6,8	7,1
N	14	6,0	—
Cl	35,5	15,2	15,2
	233,5	100,0	

Platinchlorid bringt in der kalten concentrirten wässerigen Lösung dieses Salzes einen gelben Niederschlag hervor, der sich bald in orangefarbene, concentrisch vereinigte Nadeln umsetzt; die heifse wässerige oder weingeistige Lösung scheidet nach dem Vermischen mit Platinchlorid beim Stehen gelbe nadelförmige Krystalle ab. Die Verbindung ist in heifsem Wasser und Weingeist leicht löslich.

1) 0,295 Grm. bei 100° getrocknet lieferten beim Glühen 0,072 Platin

2) 0,6215 „ „ „ „ „ „ „ 0,155 „

Berechnet nach der Formel $(C_{14}H_{15}N, HCl)_2, PtCl_4$		Gefunden 1.	2.
Pt	24,6	24,4	24,9

Bromwasserstoffsaures Bibenzylamin $(C_7H_7)_2HN$,HBr. Darstellung vgl. S. 309. Ziemlich grofse, sehr dünne, perlmutterglänzende Blätter, die in Wasser und Weingeist in der Wärme leicht, in der Kälte viel weniger löslich, in Aether unlöslich sind. Schmelzp. 266°.

0,4335 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,296 Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	28,8	29,0

Jodwasserstoffsaures Bibenzylamin $(C_7H_7)_2HN$, HJ. Darstellung vgl. S. 309. Lange flache, nach dem Umkrystallisiren mit Thierkohle vollkommen weifse Prismen, deren Löslichkeitsverhältnisse wie beim vorigen Salz sind. Schmelzp. 224°.

0,2615 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,188 Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	39,0	38,7

Salpetersaures Bibenzylamin $(C_7H_7)_2HN, NHO_3$. Beim Zusatz von Salpetersäure zu den concentrirten wässerigen Lösungen der vorigen Salze scheidet sich diese Verbindung in flachen Prismen oder Nadeln ab. Dieselbe bildete sich auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine weingeistige Lösung des Bibenzylamins. Sie ist schwerer löslich als die anderen Salze. Schmelzp. 186°.

0,2185 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,5165 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	64,6	64,5
H	6,1	6,4

Aethylbibenzylamin $(C_7H_7)_2(C_2H_5)N$. — Bibenzylamin wurde mit Jodäthyl und Weingeist einige Stunden auf 110° erhitzt, das überschüssige Jodäthyl im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand im Wasserbade nach Zusatz von Salzsäure verdunstet und nach dem Lösen in Weingeist mit Silberoxyd

von Salzsäure und mit Schwefelwasserstoff von etwas gelöstem Silber befreit. Das Aethylbibenzylamin blieb beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als gelbliches Oel, das mit Weingeist und Salzsäure vermischt leicht lösliche, kleine warzenförmige Krystalle der salzsauren Verbindung lieferte.

0,2255 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,1205 Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel $(C_7H_7)_2(C_2H_5)N, HCl$		Gefunden
Cl	13,4	13,1

Durch dieselben Reactionen, durch welche aus dem Tribenzylamin Bibenzylamin gewonnen wurde, kann man aus dem Bibenzylamin das Benzylamin erhalten; nur erfolgt die Zersetzung des Bibenzylamins bei Weitem langsamer und unvollständiger, so dafs ich noch keine bequeme Methode zur Darstellung gröfserer Mengen Benzylamin kenne.

Salzsaures Bibenzylamin in trockenem *Chlorwasserstoff* auf 260° erhitzt liefert Chlorbenzyl und der Rückstand enthält neben unverändertem Bibenzylamin auch Benzylamin. Auch hier blieb beim Lösen des Rückstandes in heifsem Wasser ein Oel zurück, das in Aether leicht löslich war und daraus zum Theil in Krystallen sich abschied.

Bibenzylamin mit *Jod* und Wasser 4 Stunden auf 140° erhitzt gab bei der Destillation Bittermandelöl und die Lösung des Rückstandes in heifsem Wasser schied beim Verdunsten zuerst jodwasserstoffsaures Bibenzylamin, dann jodwasserstoffsaures Benzylamin aus. — Beim Einleiten von *Chlor* in die heifse wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Bibenzylamins erzeugt jede Blase Trübung durch Abscheidung von Bittermandelöl. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn in die heifse Lösung des Bibenzylamins in überschüssiger Salzsäure chlorsaures Kalium eingetragen wird.

Das mit Wasser übergossene Bibenzylamin zersetzt sich mit *Brom* nach der Gleichung

$(C_7H_7)_2HN + Br_2 + H_2O = (C_7H_7)H_2N, HBr + C_7H_6O + HBr.$

Bei der Destillation ging das Bittermandelöl über und die wässerige Lösung lieferte beim Verdunsten zuerst bromwasserstoffsaures Bibenzylamin, dann bromwasserstoffsaures Benzylamin. — In wasserfreiem Aether gelöstes Bibenzylamin giebt mit trockenem Brom einen gelben, beim Waschen mit Aether nicht weifs werdenden Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser, wie obige Gleichung angiebt, sich zersetzt.

Das Bibenzylamin vereinigt sich mit *rauchendem Vitriolöl* zu einer Säure, deren in Wasser leicht lösliches *Baryumsalz* auf Zusatz von Weingeist in kleinen warzenförmigen Krystallen sich abscheidet. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde es noch auf 180° erwärmt und dann analysirt.

0,2045 Grm. lieferten 0,0565 schwefelsaures Baryum.
0,585 „ „ 0,1575 „ „
0,368 „ „ 0,5605 Kohlensäure und 0,1155 Wasser.
0,367 „ „ mit Natronkalk geglüht 0,00941 Stickstoff.
0,342 „ „ mit Soda und Salpeter geglüht 0,3885 schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel $(C_{14}H_{13}NS_2O_6)_2$, Ba			Gefunden	
C	336	39,7	39,3	
H	26	3,1	3,3	
N	28	3,3	2,5	
Ba	136	16,1	16,2	15,7
S	128	15,1	15,5	
O	192	22,7	—	
	846	100,0.		

Die Säure selbst bildete eine dickflüssige, nicht krystallisirende Masse.

Beim Einleiten von *Chlorcyan* in die weingeistige Lösung des Bibenzylamins setzt sich salzsaures Bibenzylamin ab, das auf Zusatz einer grofsen Menge Aether vollständig ausgefällt wird. Das Filtrat hinterläfst beim Verdunsten grofse blätterig-

Krystalle von *Cyanbibenzylamin* $C_{14}H_{14}CyN$, die in Weingeist und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind und bei 53 bis 54° schmelzen.

Bibenzylamin mit Anilin und Arsensäure erhitzt bildet einen schön violetten Farbstoff, der nicht in Krystallen erhalten werden konnte.

Benzylamin $(C_7H_7)H_2N$. — Von dieser Base habe ich mir nur geringe Mengen verschaffen und daher die Untersuchung nicht sehr ausdehnen können. Aus dem Chlorbenzyl bildet sich mit weingeistigem Ammoniak nur wenig Benzylamin, und seiner Darstellung aus dem Bibenzylamin steht die Beständigkeit des letzteren hindernd im Wege.

Das Benzylamin ist ein wasserhelles, am Lichte nicht sich färbendes, schwach und eigenthümlich riechendes Liquidum, das bei 183° (corrigirt) siedet und bei 14° das spec. Gewicht 0,990 besitzt. In Wasser, Weingeist und Aether ist es in jedem Verhältnifs löslich, und wird aus der wässerigen Lösung durch concentrirte Natronlauge wieder abgeschieden. An der Luft verwandelt es sich rasch in das krystallinische kohlensaure Salz. Die Salze des Benzylamins sind leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die wässerige Lösung der chlorwasserstoffsauren und bromwasserstoffsauren Verbindung kann man im Wasserbade bis zum Syrup verdampfen; nach einiger Zeit erstarrt dann die ganze Masse krystallinisch.

Chlorwasserstoffsaures Benzylamin $(C_7H_7)H_2N$, HCl. — Es krystallisirt in dünnen, ziemlich langen Blättern oder auch in Warzen.

0,604 Grm. lieferten 0,592 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	24,4	24,0.

Die mit *Platinchlorid* versetzte Lösung scheidet allmälig einen gelben, körnig-krystallinischen Niederschlag ab.

0,4715 Grm. lieferten 0,1295 Platin.

Berechnet nach der Formel $(C_7H_9N, HCl)_2, PtCl_4$		Gefunden
Pt	31,4	31,4.

Bromwasserstoffsaures Benzylamin $(C_7H_7)H_2N$, HBr. — Dem vorigen Salze gleichende Blätter oder — aus der ätherischen Lösung des Benzylamins mit Brom gefällt — weifser fein krystallinischer Niederschlag.

0,4395 Grm. lieferten 0,439 Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	42,5	42,5.

Das Benzylamin wird von *Chlorbenzyl* bei 100° in ein Gemenge von Bibenzylamin und Tribenzylamin verwandelt.

Bei sehr anhaltendem Erhitzen des chlorwasserstoffsauren Benzylamins auf 280° in trockenem *Chlorwasserstoffgas* ging allerdings eine geringe Menge einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit über, die vielleicht Chlorbenzyl war, aber mit weingeistigem Ammoniak behandelt die Bildung von Tribenzylamin nicht mit Sicherheit erkennen liefs. In dem Retortenrückstande war Salmiak, salzsaures Benzylamin und ein in Aether lösliches und daraus theilweise krystallisirendes Oel.

Brom zur ätherischen Lösung des Benzylamins gefügt brachte einen weifsen krystallinischen Niederschlag des bromwasserstoffsauren Salzes hervor, und aus dem Filtrat wurde nach dem Abdestilliren des Aethers dasselbe Salz gewonnen. Das Resultat dieses Versuches läfst sich nur dadurch erklären, dafs der Aether noch etwas Weingeist enthalten hat.

Als in die ätherische Lösung des Benzylamins *Chlorcyan* geleitet wurde, schied sich chlorwasserstoffsaures Benzylamin ab und das Filtrat hinterliefs beim Verdunsten eine bräunliche, harzige Masse, wahrscheinlich Cyanbenzylamin $= C_7H_8CyN$.

Mit *rauchendem Vitriolöl* bildet das Benzylamin eine Säure, deren in Wasser leicht lösliches Calciumsalz auf Zusatz von Weingeist in kleinen warzigen Krystallen anschiefst.

0,305 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,095 schwefelsaures Calcium.

0,3405 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,4645 Kohlensäure und 0,1295 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $(C_7H_8NSO_4)_2$, Ca		Gefunden
C	168	37,8	37,2
H	16	3,6	4,2
Ca	40	9,0	9,1
N	28	6,3	—
S	64	14,4	—
O	128	28,7	—
	444	100,0.	

Das Benzylamin liefert beim Erhitzen mit Anilin und Arsensäure schöne Farbstoffe.

Die Untersuchung dieser Basen wird fortgesetzt.

Den 11. August 1867.

Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze;

von ***Franz Ullik***,

Assistenten der Chemie an der technischen Hochschule zu Graz.

(Schlufs der S. 233 abgebrochenen Abhandlung.)

Salze nach der allgemeinen Formel : $MO, 4MoO_3 + n HO$.

Bei den Salzen der vorhergehenden Reihe habe ich angegeben, dafs sich dieselben nach einer allgemeinen Methode darstellen lassen, nämlich durch Kochen der kohlen-

sauren Salze der betreffenden Basen mit so viel Molybdänsäure, dafs ein beträchtlicher Theil der letzteren noch ungelöst bleibt, Filtriren und freiwilliges Verdampfen der Lösung. In den so erhaltenen Lösungen ist eigentlich, wie ich bereits angedeutet habe, nicht ein dreifach-saures Salz enthalten, sondern ein solches, in welchem das Aequivalentverhältnifs zwischen Basis und Säure 1 : 4 ist. Durch Zersetzung der letzteren Salze entstehen erst die ersteren. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösungen tritt diese Zersetzung ein, indem sich das beständigere dreifach-saure Salz abscheidet. Man kann diese Zersetzung jedoch verhindern durch rascheres Verdunsten sehr kleiner Mengen der Lösungen, in der Weise, wie ich es bei dem Natronsalz $NaO, 3MoO_3 + 7HO$ angegeben habe, wenn man nämlich die concentrirte Lösung in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte fallen und freiwillig verdampfen läfst. Man erhält so diese Salze als amorphe, durchsichtige, spröde Massen, welche im kalten und heifsen Wasser leicht löslich sind. Man könnte allerdings daran zweifeln, ob Salze dieser Zusammensetzung wirklich bestehen, und die Vermuthung hegen, dafs diese amorphen Massen blofse Gemenge von dreifach-sauren Salzen mit Molybdänsäure sind; allein mancherlei Thatsachen, die ich sogleich anführen werde, sprechen entschieden für die Existenz dieser Verbindungen.

Ich habe den Versuch der Darstellung eines solchen Salzes mit ein und derselben Basis oft wiederholt und gefunden, dafs stets eine constante Menge von Molybdänsäure aufgenommen wird, und jedesmal das Verhältnifs zwischen Basis und Säure sich wie 1 : 4 herausstellt. Ich habe ferner nicht blofs Ein Salz dieser Art dargestellt, sondern mit verschiedenen Basen die analogen Versuche gemacht, und auch hierbei gefunden, dafs, wie die Analysen zeigen, stets dieselben relativen Mengen von Molybdänsäure aufgenommen werden und in Lösung gehen, und zwar immer 4 Aequivalente

Basis auf 1 Aequivalent Molybdänsäure. Wären nun diese Substanzen blofs Gemenge von dreifach-sauren Salzen mit Molybdänsäure, so wäre nicht einzusehen, warum bei den erwähnten Versuchen stets eine constante Menge von Molybdänsäure aufgenommen wird, und nicht einmal mehr, einmal weniger. Noch mehr spricht für die Existenz dieser Salze der Umstand, dafs es mir gelungen ist, ein Natronsalz von dieser Zusammensetzung in krystallinischer Form zu erhalten.

Ich habe von Salzen dieser Reihe das Natronsalz, Kalksalz und Zinksalz dargestellt und untersucht.

Das *Natronsalz* $NaO, 4MoO_3 + 5^1/_2 HO$ wird erhalten, wenn man eine ziemlich concentrirte Lösung des Salzes $NaO, MoO_3 + 2HO$, oder des Salzes $3NaO, 7MoO_3 + 22HO$, oder von kohlensaurem Natron zum Kochen erhitzt und während des Siedens so lange Molybdänsäure einträgt, als dieselbe noch gelöst wird. Nach dem Filtriren tropft man die Lösung auf eine Glasplatte und überläfst der freiwilligen Verdunstung. Jeder Tropfen erstarrt nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen amorphen Masse, die in kaltem und heifsem Wasser leicht löslich ist. An der Luft längere Zeit aufbewahrt, trübt sich das Salz bald und wird endlich ganz weifs und undurchsichtig, in Folge der Zersetzung und Bildung des dreifach-sauren Salzes. In verschlossenen Gefäfsen läfst es sich, so wie auch die übrigen Salze dieser Reihe unverändert aufbewahren. Es ist gewöhnlich nicht farblos, sondern wegen partieller Reduction der Säure etwas grünlich oder bläulich gefärbt. Diese Reduction ist aber so unbedeutend, dafs sie auf die Zusammensetzung des Salzes keinen merklichen Einflufs ausübt. Das Salz verliert beim Erhitzen das Wasser, wird emailartig, weifs, und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse

erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen erleidet es aber Zersetzung, indem sich Molybdänsäure zu verflüchtigen beginnt. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,7027 Grm. gaben 0,0967 Wasser und 0,1468 schwefelsaures Natron = 0,0641 Natron.

II. 0,8822 Grm. von zweiter Bereitung gaben 0,1253 Wasser und 0,1790 schwefelsaures Natron = 0,0782 Natron.

III. 1,1355 Grm. desselben Salzes gaben 0,1608 Wasser und 0,2278 schwefelsaures Natron = 0,0994 Natron.

IV. 0,9800 Grm. desselben Salzes gaben 0,1392 Wasser und 0,1974 schwefelsaures Natron = 0,0862 Natron.

Das wasserfreie Salz enthält daher in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron	10,577	10,326	10,198	10,252	10,338,

woraus sich die Formel $NaO, 4\,MoO_3$ ergiebt, welche 9,968 pC. Natron verlangt.

Der Wassergehalt ist ziemlich constant, und das wasserhaltige Salz enthält in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron	9,121	8,864	8,753	8,795	8,883
Wasser	13,760	14,200	14,160	14,200	14,080.

Danach hätte es die Zusammensetzung $NaO, 4\,MoO_3 + 5^1/_2\,HO$:

	Berechnet	Gefunden
NaO	8,599	8,883
$4\,MoO_3$	77,671	—
$5^1/_2\,HO$	13,730	14,080.

Wie bereits erwähnt, zersetzt sich das vierfach-saure Salz, wenn man gröfsere Mengen der Lösung freiwillig verdampfen läfst, unter Bildung des Salzes $NaO, 3\,MoO_3 + 7\,HO$. Dafs das sich abscheidende Salz wirklich das dreifach-saure ist, beweisen folgende Resultate :

Das erhaltene Zersetzungsproduct, welches im Aeufseren dem dreifach-sauren Salz ganz gleicht, wurde mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier getrocknet und dann analysirt :

0,9692 Grm. gaben 0,1949 Wasser, entsprechend 20,109 pC. Wasser, und 0,2203 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0962 Natron, entsprechend 9,924 pC. Natron.

1,1414 Grm. (bei einem zweiten Versuch erhalten) gaben 0,2374 Wasser, entsprechend 20,799 pC. Wasser und 0,2530 Grm. schwefelsaures Natron = 0,1105 Natron, entsprechend 9,679 pC. Natron.

Es enthielt also im Mittel 9,801 pC. Natron und 20,454 pC. Wasser.

Die Formel $NaO, 3MoO_3 + 7\,HO$ verlangt 10,197 pC. Natron und 20,723 pC. Wasser.

Als ich einmal eine beträchtliche Menge der Lösung des vierfach-sauren Natronsalzes der Zersetzung überliefs, bemerkte ich, dafs, nachdem die Ausscheidung des dreifach-sauren Salzes ziemlich rasch erfolgte und eine grofse Menge davon sich gebildet hatte, ein kleiner Stillstand eintrat. Ich gofs dann die Mutterlauge ab, und fand, dafs dieselbe in viel gröfseren Mengen, als in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte ausgegossen werden konnte, ohne dafs sie sich beim Festwerden trübte. Es resultirte eine durchsichtige, amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse, die noch unter der Rothglühhitze schmolz und beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Ich ermittelte die Zusammensetzung dieser Substanz.

1,1731 Grm. gaben 0,2174 Wasser und 0,1775 schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0773 Natron.

Die wasserfreie Substanz enthielt somit 8,109 pC. Natron, was genau der Zusammensetzung $NaO, 5\,MoO_3$ entspricht, welche 8,136 pC. Natron verlangt.

Aus diesem einzelnen Ergebnifs läfst sich durchaus nicht, auch nur mit einiger Sicherheit der Schlufs ziehen, dafs ein solches Salz der Molybdänsäure wirklich existire. Svanberg und Struve*) geben zwar an, ein Kalisalz von dieser Zusammensetzung erhalten zu haben; dessen Bildung hing jedoch auch nur vom Zufall ab. Ich habe bisher keine weiteren Versuche in dieser Richtung angestellt.

---

*) Journal f. pract. Chemie XLIV, 275.

Wird die gesammte Menge der Mutterlauge, aus welcher ich jene eben erwähnte Substanz erhielt, ohne sie in kleinen Portionen auf eine Glasplatte zu vertheilen, dem freiwilligen Verdampfen überlassen, so scheint die Zersetzung weiter zu schreiten, indem sich wieder ein dem dreifach-sauren Salz ähnlicher Körper abscheidet, neben welchem man, wenn bereits alles Wasser verdampft ist, nichts davon auffallend Verschiedenes bemerken kann. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Lösung des vierfach-sauren Salzes ohne Unterbrechung ruhig bis ganz zur Trockne verdunsten läfst. Man bemerkt neben dem erhaltenen, dem dreifach-sauren Salz im Aeufseren ähnlichen Producte nichts anderes, davon auffällig Verschiedenes. Es ist hiermit schwer zu entscheiden, in welcher Weise die Zersetzung eigentlich vor sich geht. Das Zersetzungsproduct gab nur dann die richtige Zusammensetzung des dreifach-sauren Salzes, wenn die Lösung des vierfach-sauren Salzes nicht ganz bis zur Trockne verdampft und das Salz mit etwas kaltem Wasser gewaschen wurde. Das Einfachste wäre die Zersetzung des vierfach-sauren Salzes in dreifach-saures und freie Molybdänsäure. Es müfste dann, nach dem vorhin Angeführten, wenn alles bis zur Trockne verdampft ist, die abgeschiedene Molybdänsäure so vertheilt dem dreifach-sauren Salze anhängen, dafs sie sich nicht deutlich bemerkbar macht, was wohl möglich wäre.

Das krystallisirbare Natronsalz $NaO, 4MoO_3 + 6HO$ erhielt ich einmal als Nebenproduct bei der Darstellung des achtfach-sauren Salzes (siehe dieses), als ich zufällig eine etwas geringere Menge Salzsäure, als zur Bildung des letzteren Salzes gerade nothwendig ist, genommen hatte. Nachdem aus der Flüssigkeit das achtfach-saure Salz auskrystallisirt war, schied sich das vierfach-saure Salz ab. Um vom Zufalle unabhängig zu sein, versuchte ich nun die Darstellung dieses Salzes durch Versetzen der ziemlich concentrirten

Lösung des Salzes $NaO, MoO_3 + 2\,HO$ mit der nöthigen Menge Salzsäure von bestimmtem Gehalt (auf 4 [$NaO, MoO_3 + 2\,HO$], 3 HCl), und erhielt es wirklich. Es krystallisirt gewöhnlich in glänzenden Krusten, die ein Aggregat sehr kleiner Krystalle sind. Unter dem Mikroscop bemerkt man lauter gleichartige Krystalle. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem jedoch sehr leicht. Es kann dieselbe deshalb auch ohne Schwierigkeit rein erhalten, und von etwa beigemengtem Chlornatrium und achtfachsaurem Salz durch Abwaschen mit kaltem Wasser befreit werden, da letzteres Salz in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist. Nach dem Waschen wurde das Salz durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten *); es gaben :

I. 1,0983 Grm. 0,1675 Wasser und 0,2132 schwefelsaures Natron = 0,0931 Natron.

II. 1,0135 Grm. 0,1491 Wasser und 0,1942 schwefelsaures Natron = 0,0848 Natron.

III. 1,2407 Grm. 0,1853 Wasser und 0,2395 schwefelsaures Natron = 0,1046 Natron.

In 100 Theilen also :

	I.	II.	III.	Mittel
Natron	8,476	8,367	8,430	8,424
Wasser	15,250	14,711	14,935	14,965,

woraus sich folgende Formel ergiebt : $NaO, 4MoO_3 + 6\,HO$:

	Berechnet	Gefunden
NaO	8,493	8,424
$4MoO_3$	76,713	—
6 HO	14,794	14,965.

*) Die Analysen I. u. II. beziehen sich auf das als Nebenproduct bei der Darstellung des achtfach-sauren Salzes erhaltene, III. auf das direct aus dem Salze $NaO, MoO_3 + 2\,HO$ mittelst Salzsäure dargestellte Salz.

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel
Natron	10,000	9,810	9,910	9,900.

Die Formel $NaO, 4MoO_3$ verlangt 9,967 pC. Natron.

Das *Kalksalz* $CaO, 4MoO_3 + 9HO$. — Es wurde nach der beschriebenen allgemeinen Methode durch Behandlung von kohlensaurem Kalk mit Molybdänsäure dargestellt. Amorphe durchsichtige Masse von bräunlicher Färbung, in kaltem Wasser leicht löslich. Bei schwacher Rothglühhitze schmilzt es, zersetzt sich aber dabei bereits unter Verflüchtigung von Molybdänsäure. Der Kalk wurde so bestimmt, wie im dreifach-sauren Salz. Es gaben :

I. 0,9802 Grm. des Salzes 0,1989 Wasser und 0,0747 Kalk.
II. 1,1959 „ desselben Salzes 0,2446 Wasser und 0,0870 Kalk.
III. 1,6632 „ von einer zweiten Bereitung 0,3331 Wasser.
IV. 1,3173 „ von derselben Bereitung (wasserfrei) 0,1244 Kalk.

		I.	II.	III.	IV.	Mittel
In Procenten :	Kalk	7,620	7,274	—	—	7,447
	Wasser	20,291	20,453	20,027	—	20,257.

Dem entspricht die Formel $CaO, 4MoO_3 + 9HO$:

	Berechnet	Gefunden
CaO	7,197	7,447
$4MoO_3$	71,981	—
9 HO	20,822	20,257.

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Theilen :

	I.	II.	IV.	Mittel
Kalk	9,559	9,145	9,443	9,382.

Die Formel $CaO, 4MoO_3$ verlangt 9,091 pC. Kalk.

Das *Zinksalz* $ZnO, 4MoO_3 + 8HO$. — Auf analoge Weise wie das Kalksalz erhalten. Amorphe, durchsichtige, in kaltem Wasser leicht lösliche, schwach blaugrün gefärbte Masse. Verhält sich in der Glühhitze wie das vorhergehende Salz. Das Zinkoxyd wurde auf dieselbe Weise bestimmt, wie im dreifach-sauren Salz. Es gaben :

I. 1,1630 Grm. des Salzes 0,2087 Wasser und 0,1228 Zinkoxyd.

II. 1,4397 Grm. von einer zweiten Bereitung 0,2604 Wasser und 0,1567 Zinkoxyd.

III. 1,3408 Grm. von einer dritten Bereitung 0,2458 Wasser und 0,1377 Zinkoxyd.

		I.	II.	III.	Mittel
In Procenten :	Zinkoxyd	10,558	10,884	10,269	10,570
	Wasser	17,950	18,090	18,330	18,123.

Daher die Zusammensetzung :

	Berechnet	Gefunden
ZnO	10,341	10,570
$4\,MoO_3$	71,320	—
8 HO	18,339	18,123.

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel
Zinkoxyd	12,880	13,290	12,575	12,915.

Die Formel ZnO, $4\,MoO_3$ verlangt 12,664 pC. Zinkoxyd.

Die Natronsalze dieser Reihe zeigen, dafs auch die vierfach-sauren Salze der Molybdänsäure, so wie die dreifach-sauren, in zwei Modificationen, einer in kaltem Wasser leicht löslichen amorphen, und einer in kaltem Wasser schwer löslichen krystallinischen, auftreten können. Aus den näheren Umständen bei der Bildung dieser Salze geht hervor, dafs dieselben aus reinen Lösungen wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht krystallisiren, wohl aber aus solchen Lösungen, welche fremde krystallisirbare Salze, wie in dem erwähnten Falle Chlornatrium, enthalten.

Ich zweifle nicht daran, dafs sich alle hierhergehörigen Salze krystallisirt erhalten lassen, wenn man die nach angegebener Methode dargestellten reinen concentrirten Lösungen derselben mit einer Lösung von Chlornatrium versetzt, und dann der freiwilligen Verdunstung überläfst.

Vor der letzten Gruppe der Molybdänsäuresalze, der säurereichsten, welche bisher darzustellen mir gelang, will ich einige Bemerkungen einschalten über die lösliche Molyb-

dänsäure. Graham *) führt dieselbe unter seinen Colloïdsubstanzen an und erhielt sie durch Dialyse einer mit Salzsäure im Ueberschufs versetzten Lösung von molybdänsaurem Natron. Noch bevor ich zur Kenntnifs von Graham's Arbeit gelangt war, hatte ich die lösliche Molybdänsäure auf anderem Wege erhalten, nämlich durch Zersetzung von Barytsalzen mit Schwefelsäure. Das Verfahren, welches ich dabei einschlage, ist folgendes : Irgend eines der säurereicheren Alkalisalze (ich verwendete theils das gewöhnliche Ammonsalz, theils das vierfach-saure Natronsalz) wird in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und dann mit Chlorbaryum ausgefällt; der erhaltene Niederschlag wird mit heifsem Wasser durch Decantation vollständig ausgewaschen und schliefslich in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade getrocknet. Das gewonnene Barytsalz wird dann mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und durch die zur Sättigung des darin enthaltenen Baryts erforderliche Menge einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zersetzt. Es ist gut, sich etwas von dem Barytsalze zu reserviren für den Fall, dafs man etwas zu viel Schwefelsäure angewendet hätte. Man setzt dann diefsfalls vorsichtig von ersterem in kleinen Portionen unter Umrühren zu, bis eine abfiltrirte und mit Salzsäure versetzte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung mehr giebt, welcher Punkt nicht besonders schwierig zu erreichen ist. Weniger Schwefelsäure zu nehmen, so dafs etwas von dem Barytsalz unzersetzt bleibt, ist nicht angezeigt, indem die freigewordene Molybdänsäure eine kleine Menge desselben auflöst.

Dieser Weg der Darstellung wird dadurch umständlich, dafs man in dem auf oben erwähnte Weise erhaltenen Baryt-

*) Journ. chem. soc. [2] II, 318 und diese Annalen CXXXV, 79.

niederschlage den Barytgehalt bestimmen mufs, um die zur Zersetzung nöthige Menge von Schwefelsäure berechnen zu können; allein es gelang mir bisher nicht, ihn zu vereinfachen, da ich nur aus den aus säurereicheren Alkalisalzen gefällten Barytniederschlägen die lösliche Säure rein erhielt, und da diese Niederschläge, wie ich mich überzeugte, keine constante Zusammensetzung besitzen. Sie scheinen Gemenge verschiedener Salze zu sein. Ueberhaupt zeigen die Lösungen jener Alkalisalze ein eigenthümliches Verhalten gegen Chlorbaryumlösung. Setzt man nämlich letztere zu einer kalten Lösung der erwähnten Salze tropfenweise hinzu, so erzeugt Anfangs jeder Tropfen einen zähen käsigen Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet. Sehr bald tritt aber ein Moment ein, wo die entstandene Fällung nicht mehr verschwindet, und dann läfst sich durch weiteren Zusatz von Chlorbaryumlösung bis zum Vorwalten derselben fast alle Molybdänsäure ausfällen. Bedingung ist für das Gelingen der Darstellung der löslichen Molybdänsäure, dafs die Fällung des Barytsalzes in der Siedehitze vorgenommen werde.

Nach der Zersetzung mit Schwefelsäure läfst man den schwefelsauren Baryt sich absetzen und filtrirt. Die Lösung der reinen Säure darf weder mit verdünnter Schwefelsäure noch mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt eine Trübung geben. Die Lösung ist fast völlig farblos, besitzt einen stark sauren, metallischen Geschmack, färbt sich beim Concentriren zuerst schwach gelbgrün, dann hell grünblau, und giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure die lösliche Molybdänsäure im festen Zustande als eine durchsichtige amorphe Masse, die durch eine Menge radial verlaufender Risse in viele Blätter zerfällt, die sich leicht von den Wandungen der Schale loslösen. Die so erhaltene Säure ist stets gefärbt, und zwar blaugrün oder blau, in dünnen Schichten hell, in

dicken ziemlich dunkel, was von einer geringen partiellen Reduction, hervorgerufen durch Einwirkung des Lichtes bei Gegenwart von organischen Substanzen, wie z. B. Staub, herrühren mag. Gegen das Licht bei Gegenwart organischer Substanzen ist die Lösung der Säure sehr empfindlich. Taucht man Streifen von Filtrirpapier in die concentrirte Lösung und setzt erstere dann dem directen Sonnenlichte aus, so färben sie sich bald ziemlich intensiv blau. Die feste lösliche Molybdänsäure ist kurz nach ihrer Darstellung in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Nach längerem Aufbewahren löst sie sich in kaltem Wasser fast gar nicht, bei sehr gelindem Erwärmen aber erfolgt vollständige Lösung. Auf dem Wasserbade läfst sich die Lösung der Säure nicht unverändert eindampfen; es beginnt bald eine reichliche, mit steigender Concentration rasch zunehmende Abscheidung einer weifsen pulverförmigen Substanz, welche wahrscheinlich ein schwerlösliches Hydrat der Molybdänsäure ist.

Beim Erhitzen bei gesteigerter Temperatur verliert die feste Säure ziemlich langsam Wasser, und bei verschiedenen Temperaturen werden verschiedene bestimmte Mengen desselben zurückgehalten. Erhitzt man die Säure bis zur beginnenden Rothglühhitze, so verliert sie alles Wasser und stellt dann die gewöhnliche unlösliche wasserfreie Säure dar. Bei noch stärkerer Hitze läfst sie sich so wie letztere sublimiren.

An der löslichen Säure lassen sich Studien über die Hydrate der Molybdänsäure, von denen es jedenfalls mehrere giebt, machen. Ich bin eben mit den Untersuchungen darüber beschäftigt, deren Resultate ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde.

Salze nach der allgemeinen Formel : $MO, 8\,MoO_3 + n\,HO$.

Diese Molybdänsäuresalze, deren Existenz man bisher nicht vermuthete, sind nicht schwierig zu erhalten. Die

meisten lassen sich darstellen durch Zersetzung der Salze der vorhergehenden Gruppen mittelst stärkerer Säuren. Sie sind sämmtlich deutlich krystallisirbar, das Natronsalz tritt sogar in schönen, ziemlich grofsen Krystallen auf. Fast alle sind in Wasser leicht löslich, manche selbst in kaltem Wasser. Ihre Lösungen zeichnen sich durch das Verhalten gegen gelbes Blutlaugensalz aus, und lassen sich dadurch von allen anderen molybdänsauren Salzen deutlich unterscheiden. Dieses Reagens erzeugt nämlich darin einen rothbraunen Niederschlag, während es in den Lösungen sämmtlicher anderen Salze der Molybdänsäure keine Fällung hervorbringt. Nebenbei will ich bemerken, dafs sich auch die Salze der anderen Gruppen durch gelbes Blutlaugensalz von einander unterscheiden lassen. Die Lösungen der einfach-sauren Salze werden durch dieses Reagens nicht verändert, die der dreifach-sauren hellroth, die der vierfach-sauren dunkelroth gefärbt. Bezüglich der Krystallform der achtfach-sauren Salze will ich den auffallenden Umstand hervorheben, dafs sie bei allen dieselbe zu sein scheint, dem mono- oder triklinometrischen Systeme angehörig. Alle von mir bisher dargestellten Salze dieser Reihe krystallisiren in schiefen vierseitigen Prismen, geschlossen durch die basische Endfläche, und lassen keine weiteren Combinationsflächen erkennen. Es läfst sich bei der einfachen Beobachtung durch den Gesichtssinn kein anderer Unterschied bei den Krystallen der verschiedenen Salze wahrnehmen, als der in der Gröfse.

Ich fühle mich sehr zu der Vermuthung verleitet, dafs eine krystallographische Untersuchung dieser Salze vielleicht nicht uninteressante Beiträge zur Lehre vom Isomorphismus liefern würde. Möglicherweise dürften sich nur geringe Winkelverschiedenheiten zeigen, und es ist vielleicht das so bedeutende Vorwalten des gleichen Bestandtheiles, nämlich der Molybdänsäure, von grofsem Einflufs auf die Krystallform.

Das *Natronsalz* $NaO, 8MoO_3 + 17HO$. — Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung des einfach-sauren Salzes mit der erforderlichen Menge einer titrirten Salzsäure, und freiwilliges Verdampfen. Auf 8 Aeq. $NaO, MoO_3 + 2HO$ wurden 7 Aeq. HCl genommen. Die Salzsäure bringt Anfangs einen Niederschlag hervor, der aber beim Umrühren sich wieder vollständig auflöst. Das erhaltene Salz läfst sich durch Auflösen in Wasser und Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur leicht umkrystallisiren. Es krystallisirt in schönen, ziemlich grofsen Krystallen, die bis zu einem halben Zoll lang werden, einen in Fettglanz geneigten Glasglanz besitzen, der besonders lebhaft ist, so lange sie sich noch in der Flüssigkeit befinden, worin sie sich, und so lange sie noch klein sind, auch vollkommen durchsichtig zeigen, überhaupt schöner aussehen, als wenn sie einmal herausgenommen und abgetrocknet sind. Läfst man die Krystalle an trockener Luft liegen, so verlieren sie Wasser, werden undurchsichtig, indem sich eine Menge von Rissen bildet, ohne aber zu Pulver zu zerfallen. Sie besitzen dann Fettglanz, sind leicht zerreiblich, fühlen sich fettig an, und zeigen im Aussehen grofse Aehnlichkeit mit geschmolzener Stearinsäure.

Das Salz ist in heifsem sowohl als in kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der Lösung beim freiwilligen Verdampfen unverändert. Bei gesteigertem Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blätterig-krystallinischen Masse erstarrt. Steigert man die Temperatur aber nur ein klein wenig über jene, die eben zum Schmelzen hinreicht, so beginnt eine Zersetzung, unter Verflüchtigung von Molybdänsäure.

Die Analysen gaben folgende Resultate; es gaben:

I. 1,3001 Grm. des Salzes 0,2594 Wasser und 0,1296 schwefels. Natron = 0,0566 Natron.

II. 1,5302 Grm. von zweiter Bereitung 0,3118 Wasser und 0,1546 schwefels. Natron = 0,0675 Natron.

III. 2,1733 Grm. von dritter Bereitung 0,4400 Wasser und 0,1952 schwefels. Natron = 0,0852 Natron.

IV. 1,6672 Grm. von derselben Bereitung 0,3335 Wasser und 0,1580 schwefels. Natron = 0,0690 Natron.

Das Salz enthält daher in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron	4,353	4,411	3,921	4,138	4,206
Wasser	19,952	20,376	20,245	20,003	20,144

Dieſs entspricht der Formel: $NaO, 8MoO_3 + 17HO$.

	Berechnet	Gefunden
NaO	4,166	4,206
$8MoO_3$	75,270	—
17 HO	20,564	20,144

Das wasserfreie Salz enthält in pC.:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron	5,439	5,540	4,917	5,173	5,267

Die Formel $NaO, 8MoO_3$ verlangt 5,245 pC. Natron.

Bei 100° getrocknet hält das Salz 3 Aeq. Wasser zurück, zwischen 160 und 180° geht alles Wasser fort.

1,3162 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0569 Wasser, entsprechend 4,323 pC.

Dieſs entspricht 3 Aeq., welche nach der Berechnung 4,369 pC. Wasser fordern.

Das *Kalisalz* $KO, 8MoO_3 + 13HO$. — Ich erhielt dasselbe durch Eintragen von dreifach-saurem Salz in eine Lösung der löslichen Molybdänsäure. Das dreifach-saure Salz löst sich in der Säure auf. Hat sich eine ziemliche Menge gelöst, so tritt ein Punkt ein, wo plötzlich eine reichliche Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages stattfindet. Erwärmt man, so löst sich fast Alles wieder auf, und die filtrirte Lösung giebt beim Erkalten das achtfach-saure Salz in kleinen stark glänzenden Krystallen. Von Wasser scheint es zersetzt zu werden, indem es sich beim Uebergieſsen mit

demselben in ein weifses schwerlösliches Pulver verwandelt. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Natronsalz. Es gaben:

I. 1,4060 Grm. des Salzes 0,2287 Wasser und 0,1530 schwefels. Kali = 0,0827 Kali.

II. 1,1757 Grm. des Salzes 0,1918 Wasser und 0,1399 schwefels. Kali = 0,0757 Kali.

		I.	II.	Mittel
In pC.:	Kali	5,886	6,434	6,160
	Wasser	16,280	16,310	16,295

Dem entspricht die Formel KO, $8\,MoO_3$ + 13 HO.

	Berechnet	Gefunden
KO	6,504	6,160
$8\,MoO_3$	77,339	—
13 HO	16,157	16,295

Das *Magnesiasalz* MgO, $8\,MoO_3$ + 20 HO. — In gleicher Weise durch Salzsäure aus dem Salze MgO, MoO_3 + 7 HO erhalten, wie das Natronsalz. Es bildet kleinere Krystalle als letzteres, aber deutliche, glasglänzende. Es verliert beim Liegen an der Luft Wasser, ohne dafs ein Verschwinden des Glanzes merkbar wäre; ist in kaltem Wasser leicht löslich. Bei beginnender Rothglühhitze schmilzt es, wird aber dabei schon zersetzt und Molybdänsäure verflüchtigt sich. Durch vorsichtiges Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkt läfst sich alles Wasser entfernen und so bestimmen. Der Rückstand löst sich nach vorhergehender Digestion mit Aetzammoniak in Salzsäure vollständig auf.

I. 1,4658 Grm. gaben 0,3531 Wasser und 0,1150 pyrophosphors. Magnesia = 0,0414 Magnesia.

II. 2,7557 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,6529 Wasser und 0,2122 pyrophosphors. Magnesia = 0,0765 Magnesia.

III. 2,7365 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,6488 Wasser und 0,2020 pyrophosphors. Magnesia = 0,0724 Magnesia.

In 100 Theilen enthält also das Salz:

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	2,824	2,776	2,645	2,748
Wasser	24,089	23,692	23,709	23,830

woraus folgende Zusammensetzung folgt: MgO, $8\,MoO_3$ + 20 HO.

	Berechnet	Gefunden
MgO	2,631	2,748
$8\,MoO_3$	73,685	—
20 HO	23,684	23,830

Das wasserfreie Salz enthält in pC.:

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	3,720	3,638	3,467	3,608

Die Formel MgO, $8\,MoO_3$ verlangt 3,448 pC. Magnesia.

Das *Barytsalz* $BaO, 8\,MoO_3 + 18\,HO$. — Durch dieses Salz wurde ich zur Erkenntnifs der Existenz dieser Reihe von Molybdänsäureverbindungen geführt. Als ich nämlich das Verhalten der löslichen Molybdänsäure gegen Basen studiren wollte und zunächst eine Lösung der ersteren mit kohlensaurem Baryt behandelte, bemerkte ich hierbei unter gewissen Umständen die Bildung eines krystallisirten Salzes, welches obige Zusammensetzung zeigte. Es wird am Besten dargestellt, wenn man in die gelinde erwärmte Lösung der löslichen Molybdänsäure kohlensauren Baryt so lange einträgt, als er sich darin noch auflöst. Es tritt bald ein Punkt ein, wobei der kohlensaure Baryt zwar noch unter Aufbrausen zersetzt wird, aber keine Auflösung mehr erfolgt, sondern ein unlösliches Salz sich abscheidet. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt beim Stehenlassen derselben das Salz ziemlich rasch in deutlichen, glasglänzenden schiefen Prismen. Es läfst sich nicht umkrystallisiren; kaltes Wasser wirkt nicht darauf ein, heifses scheint es zu zersetzen, indem es einen kleinen Theil löst, während ein unlösliches Salz als krystallinisches schweres Pulver zurückbleibt.

Man kann den *achtfach-sauren molybdänsauren Baryt* auch noch auf andere Weise erhalten, und zwar wenn man die concentrirte Lösung des achtfach-sauren Natronsalzes mit der Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum versetzt und die Flüssigkeit sich selbst überläfst. Er entsteht ferner, wenn man zu einer Lösung der löslichen Molybdänsäure

Chlorbaryumlösung so lange tropfenweise hinzusetzt, bis ein weiterer Zusatz eine Fällung hervorbringt. Das Chlorbaryum wird durch die Molybdänsäure zersetzt, und es scheidet sich aus der Lösung nach und nach das Barytsalz in Krystallen ab. Auf diesem Wege kann man aber kein völlig reines Präparat erhalten, da dasselbe immer etwas Chlorbaryum enthält, von dem es, da es sich nicht umkrystallisiren läfst, nicht befreit werden kann.

Die Trennung des Baryts von der Molybdänsäure bei der Analyse geschah durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron, und wurde derselbe als schwefelsaurer oder kohlensaurer Baryt gewogen.

Das Salz läfst sich durch vorsichtiges Erhitzen bis nahe zur Rothglühhitze entwässern; bei beginnender Rothglühhitze fängt es an zu schmelzen, wird aber hierbei schon zersetzt, indem Molybdänsäure verdampft. Es gaben:

I. 0,7883 Grm. 0,1596 Wasser und 0,1137 schwefels. Baryt = 0,0746 Baryt.

II. 0,8310 Grm. 0,1695 Wasser.

III. 2,5080 „ 0,3097 kohlensauren Baryt = 0,2405 Baryt.

IV. 1,2307 Grm. 0,2512 Wasser und 0,1500 kohlensauren Baryt = 0,1135 Baryt.

100 Theile des Salzes enthalten daher:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Baryt	9,469	—	9,589	9,222	9,426
Wasser	20,250	20,397	—	20,411	20,352

woraus sich die Formel $BaO, 8MoO_3 + 18HO$ ergiebt.

	Berechnet	Gefunden
BaO	9,581	9,426
$8MoO_3$	70,130	—
18 HO	20,289	20,352

Das wasserfreie Salz enthält nach obigen Daten in Procenten:

	I.	IV.	Mittel
Baryt	11,865	11,587	11,726

Die Formel $BaO, 8MoO_3$ fordert 12,018 pC. Baryt.

Das zur Analyse I. verwendete Salz war durch Behandlung der

löslichen Molybdänsäure mit kohlensaurem Baryt, das zu II., III. und IV. benutzte durch Wechselzersetzung aus achtfachsaurem molybdänsaurem Natron mit Chlorbaryum erhalten.

0,6660 Grm. des Barytsalzes, welches durch Behandlung der löslichen Molybdänsäure mit Chlorbaryum in angegebener Weise erhalten wurde, gaben 0,1309 Grm. Wasser, entsprechend 19,64 pC., und 0,1028 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0675 Baryt, entsprechend 10,14 pC. Baryt.

Diese Resultate differiren etwas beträchtlich mit den oben angeführten, weil, wie bereits erwähnt, das nach dieser Methode dargestellte Salz mit ein wenig Chlorbaryum verunreinigt ist.

Das *Kalksalz* $CaO, 8MoO_3 + 18HO$ ist analog dem Barytsalz zusammengesetzt. Es wurde auf folgende Weise dargestellt: Aus der Lösung einer gewogenen Menge des Salzes $NaO, MoO_3 + 2HO$ wurde durch Wechselzersetzung mittelst Chlorcalcium das einfach-saure Kalksalz gefällt. Dieses, ein weifser unlöslicher Niederschlag, wurde vollkommen ausgewaschen und mit der entsprechenden, nach der Menge des angewandten Natronsalzes berechneten Menge einer titrirten Salzsäure behandelt. Dabei löst es sich auf, und aus der Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen das achtfach-saure Salz in sehr kleinen glasglänzenden Krystallen. Die Krystalle sind unter denen der beschriebenen Salze dieser Gruppe die kleinsten, unter der Loupe jedoch deutlich als schiefe Prismen erkennbar. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich, leicht jedoch in heifsem Wasser. Beim Erhitzen verhält es sich ganz so, wie das Barytsalz. Der Kalk wurde durch Aufschliefsen mit kohlensaurem Natron als kohlensaurer Kalk abgeschieden und als Aetzkalk gewogen. Es gaben:

I. 1,5936 Grm. des Salzes 0,3379 Wasser und 0,0586 Kalk.
II. 0,7473 „ „ „ von zweiter Bereitung 0,1602 Wasser.
III. 0,8331 „ „ „ von derselben Bereitung 0,1788 Wasser.
IV. 3,1145 „ „ „ von derselben Bereitung 0,1068 Kalk.

In pC. enthielt es daher:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kalk	3,677	—	—	3,429	3,553
Wasser	21,203	21,437	21,462	—	21,367

was mit der Formel $CaO, 8\,MoO_3 + 18\,HO$ stimmt.

	Berechnet	Gefunden
CaO	3,733	3,553
$8\,MoO_3$	74,667	—
18 HO	21,600	21,367

Doppelsalze der Molybdänsäure.

Kali-Natrondoppelsalz $KO, 2\,NaO, 3\,MoO_3 + 14\,HO$. Ich gelangte zu diesem Salze bei den Versuchen, welche ich anstellte, um zu erfahren, ob die dreifach-sauren Alkalisalze der Molybdänsäure durch Basen vertretbares Wasser enthalten. Dabei ergab sich Folgendes: Bringt man zu einem Aequivalent des Salzes $NaO, 3\,MoO_3 + 7\,HO$ ein Aequivalent kohlensaures Natron, so wird das Natron unter Entweichen der Kohlensäure aufgenommen, und aus der Lösung erhält man beim Verdunsten nicht etwa ein Salz, welches $2\,NaO$ auf $3\,MoO_3$ enthält, sondern die Verbindung $3\,NaO, 7\,MoO_3 + 22\,HO$. Aus der Mutterlauge schiefst nach diesem Salz das einfach-saure $NaO, MoO_3 + 2\,HO$ an. Bringt man zu 1 Aequivalent $NaO, 3\,MoO_3 + 7\,HO$ 2 Aequivalente kohlensaures Natron, so erhält man das Salz $NaO, MoO_3 + 2\,HO$. Wenn man das Salz $KO, 3\,MoO_3 + 3\,HO$ mit Wasser anrührt und unter Erwärmen kohlensaures Natron einträgt bis zur Sättigung, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen und man erhält eine klare Lösung, die beim Verdunsten ein schön krystallisirendes Salz liefert, welches die Zusammensetzung $KO, 2\,NaO, 3\,MoO_3 + 14\,HO$ besitzt. Dieselbe Verbindung erhält man auch, auffallender Weise, wenn man 1 Aequiv. $NaO, 3\,MoO_3 + 7\,HO$ mit 2 Aequiv. kohlensauren Kali's zusammenbringt. Es bildet sich nicht ein

Salz, in welchem auf $3MoO_3$ 1 NaO und 2 KO enthalten sind, sondern das Doppelsalz obiger Zusammensetzung, welches zuerst krystallisirt, und dann das Salz KO, MoO_3, welches aus der Mutterlauge von jenem anschiefst.

Dieses Doppelsalz der Molybdänsäure ist jenes, auf das ich bereits beim Salz KO, MoO_3 hingedeutet habe. Es krystallisirt in schönen wasserhellen, ziemlich grofsen hexagonalen Prismen mit der Endfläche, deren Combinationskanten gewöhnlich durch Flächen einer sechsseitigen Pyramide abgestumpft erscheinen; selten tritt die Pyramide ohne Endfläche auf. Es ist in kaltem und heifsem Wasser sehr leicht löslich; die Lösung reagirt alkalisch. Beim Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich beim Behandeln mit kaltem Wasser leicht wieder auf. Unzweifelhaft ist dieses Salz dasselbe, welches Delafontaine *) als neutrales molybdänsaures Kali von der Zusammensetzung KO, MoO_3 + 5HO beschreibt. Es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit diesem vermeintlichen Kalisalze überein. Wie ich bei dem einfachsauren Kalisalze angegeben habe, gelingt es nicht, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Molybdänsäure und reinem kohlensaurem Kali ein anderes einfach-saures Salz zu erhalten, als das beschriebene kleinkrystallisirende wasserfreie, welches erst bei hoher Temperatur schmilzt. Delafontaine hat bei seinem Salze blofs das Wasser bestimmt; dafs eine blofse Wasserbestimmung keinen Anhaltspunkt bietet für die Feststellung der Zusammensetzung eines Salzes, ist klar. Stützt man sich dabei auf die angewendeten äquivalenten Mengen von Basis und Säure, so ist diefs keineswegs zuverlässig, besonders wenn man sich vorher nicht

*) Journ. f. prakt. Chem. XCV, 138.

von der vollkommenen Reinheit der benutzten Präparate überzeugt hat. Und selbst dann, wenn letzteres der Fall, kann man nicht sicher gehen, besonders bei Körpern, wie die Molybdänsäure, deren Molecule so leicht beweglich sind und die so mannigfaltige Verbindungen zu liefern im Stande sind. Es zeigt sich ja bei der Darstellung des einfach-sauren Kalisalzes, dafs man trotz den angewendeten gleichen Aequivalenten von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali nicht blofs das neutrale Salz erhält, sondern dafs aus der Lösung der geschmolzenen Masse immer zuerst eine ziemliche Menge eines andern säurereicheren Salzes herauskrystallisirt. Dafs Delafontaine beim Schmelzen von Molybdänsäure mit kohlensaurem Kali jenes Doppelsalz erhalten konnte, hat jedenfalls seinen Grund in der Unreinheit des angewendeten kohlensauren Kali's, welches eine beträchtliche Menge kohlensaures Natron enthalten haben mag. Ich erhielt auch wirklich dieselbe Verbindung, als ich Molybdänsäure mit einem Gemenge der beiden kohlensauren Salze zusammenschmolz, in Wasser löste und krystallisiren liefs. Ich habe sie auch wiederholt dargestellt durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Kalilauge, welche im hiesigen Laboratorium zu solchen Zwecken gebraucht wird, bei denen es auf eine Reinheit derselben nicht ankommt. Diese Kalilauge war aus käuflicher gereinigter Pottasche dargestellt und fast zwei Drittel des Alkaligehaltes derselben bestand, wie ich mich überzeugte, aus Natron, so dafs die verwendete Pottasche ziemlich stark mit Soda verfälscht gewesen sein mufs. Es ist besonders bei der Darstellung molybdänsaurer Salze ungemein wichtig, bei der Wahl der Materialien sehr vorsichtig zu sein und sie sorgfältig auf ihre Reinheit zu prüfen, weil man sich sonst den gröbsten Täuschungen ausgesetzt sehen kann.

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ergiebt sich aus den Analysen, wie folgt:

I. 1,4553 Grm. gaben 0,4105 Wasser und 0,6163 Chlorkalium + Chlornatrium. Kali und Natron wurden indirect bestimmt; es wurden erhalten 1,3923 Chlorsilber, entsprechend 0,3438 Chlor; daraus ergiebt sich 0,1457 Kali und 0,204 Natron.2

II. 1,118 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,3113 Wasser und 0,4815 Chlorkalium + Chlornatrium; diese lieferten 0,6141 Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,1874 Chlorkalium oder 0,1183 Kali; daher 0,1558 Natron.

III. 1,3272 von einer dritten Bereitung gaben 0,3736 Wasser und 0,687 schwefelsaures Kali + schwefelsaures Natron; die indirecte Bestimmung der Alkalien gab 1,05 schwefelsauren Baryt = 0,3605 Schwefelsäure, woraus sich 0,138 Kali und 0,1885 Natron ergeben.

IV. 1,4483 Grm. von derselben Bereitung gaben 0,4115 Wasser und 0,6152 Chlorkalium + Chlornatrium; diese 0,7772 Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,2371 Chlorkalium oder 0,1497 Kali; daher 0,2003 Natron.

V. 0,7617 Grm. desselben Salzes gaben 0,3866 Kaliumplatinchlorid = 0,0745 Kali.

Das Salz enthält also in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Kali	10,011	10,581	10,397	10,336	9,780	10,221
Natron	14,081	13,935	14,202	13,830	—	13,999
Wasser	28,190	27,844	28,149	28,412	—	28,149

Daraus ergiebt sich die Formel KO, 2 NaO, 3 MoO_3 + 14 HO.

	Berechnet	Gefunden
KO	10,581	10,221
2 NaO	13,929	13,999
3 MoO_3	47,182	—
14 HO	28,308	28,149

Das wasserfreie Salz enthält in pC.:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kali	13,945	14,664	14,471	14,438	14,379
Natron	19,544	19,313	19,767	19,319	19,486

Die Formel KO, 2 NaO, 3 MoO_3 verlangt 14,760 pC. Kali und 19,429 pC. Natron.

Doppelsalze, welche die einfach-saure molybdänsaure Magnesia mit den einfach-sauren Alkalisalzen bildet.

Ich habe bereits früher auf die Analogie jenes Magne-

siasalzes mit der schwefelsauren Magnesia, hinsichtlich der Bildung gewisser Doppelsalze hingewiesen, und führe im Nachstehenden das Nähere darüber an.

Molybdänsaure Kali-Magnesia KO, MgO, $2MoO_3$ + 2HO. Diese Verbindung entsteht einfach, wenn man Lösungen äquivalenter Mengen der Salze MgO, MoO_3 + 7HO und KO, MoO_3 vermischt. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade, oder Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, krystallisirt das Doppelsalz heraus. Es bildet sehr kleine, lebhaft glasglänzende, zu krustenförmigen Drusen sich vereinigende Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich langsam, leicht in heifsem Wasser löslich sind. Das Salz ist luftbeständig, verliert beim mäfsigen Erhitzen das Wasser und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weifsen Masse von krystallinischem Gefüge erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich bei Behandlung mit Wasser schon in der Kälte, schneller in der Wärme, vollkommen auf.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,7148 Grm. gaben 0,1840 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0663 Magnesia.

II. 0,9698 Grm. desselben Salzes gaben 0,0774 Wasser.

III. 0,7849 „ von einer zweiten Bereitung gaben 0,0616 Wasser u. 0,187 pyrophosphors. Magnesia, entsprechend 0,0674 Magnesia.

IV. 0,8665 Grm. desselben Salzes gaben 0,0706 Wasser, 0,2205 pyrophosphors. Magnesia = 0,0795 Magnesia und 0,3380 schwefels. Kali = 0,1828 Kali.

V. 0,8422 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,0707 Wasser und 0,3227 schwefels. Kali = 0,1745 Kali.

In 100 Theilen enthält daher das Salz:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Kali	—	—	—	21,096	20,72	20,908
Magnesia	9,275	—	9,171	9,170	—	9,205
Wasser	—	7,981	8,382	8,147	8,394	8,226

Dem entspricht die Formel: KO, MgO, $2MoO_3$ + 2HO.

	Berechnet	Gefunden
KO	20,924	20,908
MgO	8,885	9,205
$2\,MoO_3$	62,195	—
2 HO	7,996	8,226

Zur Bestimmung des Kali's wurde zuerst die Molybdänsäure auf früher angegebene Weise abgeschieden, dann die Magnesia vom Kali nach bekannter Methode getrennt.

Molybdänsaure Ammon-Magnesia NH_4O, MgO, $2\,MoO_3$ + 2 HO. Dieses, der vorhergehenden Verbindung analog zusammengesetzte Salz wurde auf dieselbe Weise dargestellt, nämlich durch Vermischen der Lösungen von MgO, MoO_3 + 7HO und NH_4O, MoO_3 in entsprechendem Verhältnifs, Abdampfen auf dem Wasserbade, oder freiwilliges Verdampfen. Es kann auch erhalten werden durch Versetzen der Lösung des Salzes MgO, MoO_3 + 7HO mit Ammon, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Magnesiahydrate und Krystallisirenlassen. Es tritt in gröfseren Krystallen auf, als das Kalidoppelsalz, und liefert auch leicht lose Krystalle; dieselben haben dem Ansehen nach die gleiche Form mit denen der Kaliverbindung und sind wahrscheinlich damit isomorph.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, verliert bei schwachem Glühen das Wasser und das Ammon. Der Rückstand kann durch Behandlung mit Salzsäure und Aetzammoniak leicht in Lösung gebracht werden.

I. 0,8247 Grm. verloren beim Glühen 0,177 = Ammon + Wasser und gaben 0,2284 pyrophosphors. Magnesia, welche 0,0825 Magnesia entsprechen.

II. 0,9852 Grm. desselben Salzes verloren beim Glühen 0,2101 und gaben 0,2719 pyrophosphors. Magnesia = 0,098 Magnesia.

III. 0,8488 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,1883 Glühverlust und 0,2297 pyrophosphors. Magnesia = 0,0828 Magnesia.

IV. 0,8168 Grm. von derselben Bereitung wie I und II gaben 0,8715 Ammoniumplatinchlorid = 0,1015 Ammon.

V. 0,7003 von anderer Bereitung gaben 0,7662 Ammoniumplatinchlorid = 0,0892 Ammon.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Magnesia	10,000	9,947	9,813	—	—	9,920
Ammon+Wasser	21,462	21,325	21,723	—	—	21,503
Ammon	—	—	—	12,421	12,730	12,575

Diefs entspricht der Formel NH_4O, MgO, $2\,MoO_3 + 2\,HO$.

	Berechnet		Gefunden.	
$2\,MoO_3$	68,628		—	
MgO	9,804		9,920	
NH_4O	12,745	21,568	12,575	21,503
$2\,HO$	8,823		—	

Die Zusammensetzung der eben beschriebenen Verbindungen beweist, dafs dieselbe analog ist der jener Doppelsalze, welche die schwefelsaure und chromsaure Magnesia mit den entsprechenden Alkalisalzen bildet. Nur ist bei den gewöhnlichen Schwefelsäuredoppelsalzen der Wassergehalt ein anderer, während die chromsaure Kali-Magnesia auch mit 2 Aequivalenten Wasser krystallisirt. Solche Doppelsalze mit 2 Aeq. Wasser sind aber auch von der Schwefelsäure bekannt, indem Marignac derlei Verbindungen, wie KO, MnO, $2SO_3 + 2HO$ und KO, FeO, $2SO_3 + 2HO$, dargestellt hat.*)

Diese entstehen aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern krystallisiren bei 40 bis 60° mit jenem Wassergehalt aus ihrer Lösung.

Um weitere Belege für die Analogie zwischen der Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure zu erhalten, versuchte ich, in jenen Doppelsalzen die Molybdänsäure theilweise durch Schwefelsäure oder Chromsäure zu substituiren, und gelangte zu folgenden Resultaten:

Beim Kali-Magnesia-Doppelsalz gelang mir eine theilweise Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure nicht, indem durch Zusammenbringen von Lösungen äquivalenter Mengen von molybdänsaurer Magnesia und schwefel-

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1856, 381 und 397.

saurem Kali beide Salze, ihrem Löslichkeitsverhältnisse entsprechend, getrennt krystallisirten. Beim Vermischen der Lösungen von molybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammon und freiwilligem Verdunsten oder Abdampfen bis zur Krystallisation erhielt ich ein Salz in bestimmbaren, gleichartigen, ziemlich grofsen Krystallen, die schön ausgebildet sind und Molybdänsäure, Schwefelsäure, Magnesia und Ammon enthalten. Die Zusammensetzung derselben ist jedoch durchaus nicht analog jener der oben beschriebenen Doppelsalze, sondern scheint, nach den bisher erhaltenen analytischen Resultaten zu schliefsen, eine ganz eigenthümliche zu sein. Diese interessanten Krystalle sind dieselben, welche ich bereits einmal erwähnte bei der Beschreibung der von mir befolgten Methode der Gewinnung von molybdänsaurem Ammon aus Gelbbleierz. Krystalle von ganz derselben Form erhielt ich, als ich bei dem analogen Versuchen statt schwefelsauren Ammons chromsaures Ammon anwendete. Das Nähere über diese Verbindungen werde ich in einer späteren Abhandlung mittheilen.

Ich habe oben angegeben, dafs mir eine theilweise Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure im Kali-Magnesiadoppelsalz nicht gelang; dagegen habe ich einen Erfolg aufzuweisen mit der Chromsäure; ich erhielt folgendes Salz: $\left.\begin{matrix}MgO\\KO\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}MoO_3\\CrO_3\end{matrix}\right\} + 2\,HO$. Es ist als molybdänsäure Kali-Magnesia zu betrachten, worin die Hälfte der Molybdänsäure durch Chromsäure vertreten ist. Ich erhielt dasselbe durch Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von einfach-molybdänsaurer Magnesia und einfach-chromsaurem Kali, und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur oder Abdampfen auf dem Wasserbade. Die Krystalle sind auch sehr klein, unter dem Mikroscope betrachtet alle gleichartig,

und scheinen dieselbe Form zu besitzen, wie die der molybdänsauren Kali-Magnesia. Das Salz zeigt eine hellgelbe Farbe, ähnlich der des neutralen chromsauren Kali's. In kaltem und in heifsem Wasser ist es leicht löslich. Bei mäfsigem Erhitzen verliert es das Wasser, und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hellgelben Masse von krystallinischer Structur erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich langsam in kaltem, schneller in heifsem Wasser vollkommen auf.

Die Chromsäure wurde bei der Analyse als Chromoxyd bestimmt, welches nach vorhergegangener Abscheidung der Molybdänsäure (durch Schwefelammonium und Salzsäure) durch Fällung mit kohlensaurem Baryt von Magnesia und Kali getrennt wurde.

I. 0,7677 Grm. gaben 0,0666 Wasser und 0,2102 pyrophosphors. Magnesia = 0,0757 Magnesia.

II. 0,8790 Grm. desselben Salzes gaben 0,0767 Wasser, 0,2445 pyrophosphors. Magnesia = 0,0881 Magnesia, und 0,1660 Chromoxyd = 0,2182 Chromsäure.

III. 1,2284 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,1116 Wasser und 0,2312 Chromoxyd = 0,304 Chromsäure.

IV. 1,3471 Grm. von derselben Bereitung wie I und II gaben 0,1156 Wasser und 0,5573 schwefelsaures Kali = 0,3014 Kali.

V. 1,3493 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,3552 pyrophosphors. Magnesia = 0,128 Magnesia, und 0,5658 schwefelsaures Kali = 0,3059 Kali.

Das Salz enthält daher in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Kali	—	—	—	22,374	22,671	22,522
Magnesia	9,863	10,025	—	—	9,486	9,791
Chromsäure	—	24,823	24,749	—	—	24,786
Wasser	8,675	8,726	9,083	8,582	—	8,766

Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung: KO, MgO, MoO_3, . CrO_3 + 2 HO.

	Berechnet	Gefunden
KO	22,953	22,522
MgO	9,746	9,791
MoO_3	34,115	—
CrO_3	24,415	24,786
2 HO	8,771	8,766

Um die Zusammensetzung der molybdänsauren Salze mit den modernen theoretischen Anschauungsweisen in Einklang zu bringen, mufs man das Aequivalentgewicht des Molybdäns verdoppeln, um sein Atomgewicht zu erhalten, und dieses also Mo = 92 setzen. Eine Hauptstütze dafür bietet bekanntlich die specifische Wärme dieses Metalles. Man begegnet in neuester Zeit vielfach der Annahme, dafs das Radical Mo = 92 sechswerthig sei. Berücksichtigt man die auf der Bildung ähnlicher Doppelsalze beruhende Analogie zwischen der Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure, so läfst sich in der ersteren die Atomgruppe $\ddot{M}o\Theta_2$ als Säureradical annehmen, welches dann, wenn Mo sechswerthig ist, zweiwerthig wird. Dem einfach-sauren Salze der Molybdänsäure würde dann ein dem Schwefelsäurehydrat analoges Hydrat der Molybdänsäure zu Grunde liegen, nämlich:

$$\left.\begin{matrix}\ddot{M}o\Theta_2 \\ HH\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Die neutralen Salze wären dann zu schreiben, wenn allgemein $\dot{M}$ ein einwerthiges und $\ddot{M}$ ein zweiwerthiges Metall bedeutet:

$$\left.\begin{matrix}\ddot{M}o\Theta_2 \\ \dot{M}\dot{M}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\ddot{M}o\Theta_2 \\ \ddot{M}\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

z. B.

$$\left.\begin{matrix}\ddot{M}o\Theta_2 \\ \dot{K}\dot{K}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\ddot{M}o\Theta_2 \\ \ddot{M}g\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

die Doppelsalze:

$$\left.\begin{matrix}\ddot{M}o\Theta_2 \\ \dot{K}\dot{K}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\ddot{M}o\Theta_2 \\ \ddot{M}g\end{matrix}\right\}\Theta_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}2\ddot{M}o\Theta_2 \\ \dot{K}\dot{K} \\ \ddot{M}g\end{matrix}\right\}\Theta_4$$

Jenes Doppelsalz, welches Molybdänsäure und Chromsäure enthält, könnte dann die Formel erhalten:

$$\left.\begin{matrix}\ddot{Mo}O_2\\ \ddot{Cr}O_3\\ \dot{K}\dot{K}\\ \ddot{Mg}\end{matrix}\right\}O_4$$

Was nun die mehrfach-sauren Salze anbelangt, so habe ich schon hie und da Andeutungen über die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle gemacht; ich will noch bemerken, dafs in den zwei-, drei- und vierfach-sauren Salzen kein weiterer durch Metalle vertretbarer Wasserstoff vorhanden ist, indem jene bei dem Versuche, mehr Basis hineinzubringen, in mehrere verschiedene Salze zerfallen. Von den Salzen der Zusammensetzung 3 MeO, 7 MoO_3 + n HO gilt dasselbe. In den achtfach-sauren Salzen wäre wohl noch ein vertretbares Wasserstoffatom anzunehmen, da bei Behandlung mit einem Aeq. Basis die vierfach-sauren amorphen Salze daraus erhalten werden können. Kommt noch mehr Basis zur Anwendung, so zerfallen sie auch in verschiedene Salze.

Es lassen sich somit für die verschiedenen Reihen von sauren Salzen folgende Formeln aufstellen:

Für die zweifach-sauren Salze: $\left.\begin{matrix}2\,\ddot{Mo}O_2\\ \dot{M}\dot{M}\end{matrix}\right\}O_8$

Für die dreifach-sauren: $\left.\begin{matrix}3\,\ddot{Mo}O_2\\ \dot{M}\dot{M}\end{matrix}\right\}O_4$

Für die vierfach-sauren: $\left.\begin{matrix}4\,\ddot{Mo}O_2\\ \dot{M}\dot{M}\end{matrix}\right\}O_5$

Für die achtfach-sauren: $\left.\begin{matrix}4\,\ddot{Mo}O_2\\ \dot{M}\dot{H}\end{matrix}\right\}O_5$

Für die Salze 3 MeO, 7 MoO_3 + nHO: $\left.\begin{matrix}7\,\ddot{Mo}O_2\\ 6\,\dot{M}\end{matrix}\right\}O_{10}$

Es wären hiernach, in ähnlicher Weise, wie bei der Kiesel-

säure mehrere Poly-Molybdänsäuren anzunehmen, denen bestimmte Anhydride entsprechen, und zwar:

$$\left.\begin{matrix}2\,\ddot{M}oO_2\\ HH\end{matrix}\right\}O_3 \quad \left.\begin{matrix}3\,\ddot{M}oO_2\\ HH\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}4\,\ddot{M}oO_2\\ HH\end{matrix}\right\}O_5 \quad \left.\begin{matrix}7\,\ddot{M}oO_2\\ 6\,H\end{matrix}\right\}O_{10}$$

Von diesen würden sich dann die mehrfach-sauren Salze als sogenannte Anhydridsalze ableiten.

Ich habe ein Kali-Natron-Doppelsalz beschrieben von der Zusammensetzung $KO, 2\,NaO, 3\,MoO_3 + 14\,HO$. In Uebereinstimmung mit dem oben Angeführten müfste man dafür die Formel aufstellen:

$$\left.\begin{matrix}3\,\ddot{M}oO_2\\ 2\,\dot{K}, 4\,\dot{N}a\end{matrix}\right\}O_6$$ und das Hydrat zu Grunde legen: $$\left.\begin{matrix}3\,\ddot{M}oO_2\\ 6\,H\end{matrix}\right\}O_6$$

In diesem Falle müfsten, was die Vertretung des Wasserstoffes durch verschiedene Metalle anbelangt, mehrfache Combinationen möglich sein. Damit steht jedoch in Widerspruch die auffallende, bei dem betreffenden Salze bereits angegebene Erscheinung, dafs, wenn man das Verhältnifs von Kali zum Natron umkehrt und auf 1 Aeq. Natron 2 Aeq. Kali nimmt, zwei verschiedene Salze entstehen, indem doch nur wieder jenes Doppelsalz, welches auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Natron enthält, entsteht, und nebenbei einfach-molybdänsaures Kali gebildet wird.

Ich habe bei mehreren der mehrfach-sauren Salze angegeben, dafs darin bei verschiedenen Temperaturen fester gebundene Aequivalente Wasser zurückgehalten werden. Welche Rolle dieses Constitutionswasser darin spielt, mufs vorläufig dahingestellt bleiben.

Persoz hat in neuerer Zeit, unter Annahme eines anderen Atomgewichtes des Wolframs, für die Wolframsäure die Formel $\ddot{W}o_2O_5$ in Vorschlag gebracht. Die analoge Formel, gestützt auf den so sehr ähnlichen Charakter der Wolframsäure und Molybdänsäure, auch für letztere zu acceptiren, dürfte wohl, bei Beachtung der deutlich erkennbaren

Analogie dieser Säure mit der Chromsäure und Schwefelsäure, entschieden unzulässig erscheinen. Bei der grofsen Aehnlichkeit beider Säuren, was ihre Verbindungsverhältnisse mit Basen anbelangt, wäre es eher angezeigt, für die Wolframsäure dieselbe Formel, wie für die Molybdänsäure, nämlich WoO_3 anzunehmen. Ueberhaupt hat jene Schreibweise der Wolframsäure, wenn man alle ihre Salze berücksichtigt, an Einfachheit vor der anderen gewifs Nichts voraus.

Ich bemerke noch, dafs es mir gelungen ist, mehrere bisher unbekannte, mit den Verbindungen der Molybdänsäure analog zusammengesetzte Verbindungen der Wolframsäure darzustellen, worüber ich das Nähere in einer demnächst erscheinenden Abhandlung mittheilen werde.

Ueber Constitution und Zusammenhang*) der organischen Säuren von 3 At. Kohlenstoff;

von *Dr. H. Wichelhaus.*

(Schlufs.)

Reduction der Carbacetoxylsäure zu Brenztraubensäure.

Destillirte Jodwasserstoffsäure wirkt bei niederen Temperaturen (100 bis 180°) nicht auf Carbacetoxylsäure ein; erst bei 200° findet Reaction unter Ausscheidung von Jod statt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck.

Das aus dem Röhreninhalt dargestellte Silbersalz war nur schwierig zur Krystallisation zu bringen. Als darauf die freie Säure mit Barytwasser neutralisirt wurde, entstand zuerst ein schwach gelblich gefärbter, in Essigsäure löslicher

*) Im Titel der ersten Abhandlung (CXLIII, 1) steht irrthümlich „Zusammensetzung".

Niederschlag; dann ein lösliches Baryumsalz, das beim Eindampfen als Syrup zurückblieb. Dieses Verhalten ist nach Finckh*) der Brenztraubensäure eigenthümlich.

Auch die Zusammensetzung des syrupartigen Salzes war die des brenztraubensauren Baryums.

0,161 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,121 SO_4Ba, daraus berechnen sich 44,16 pC. Ba; die Formel $2(C_3H_3O_3)\overset{\prime\prime}{B}a$ verlangt 44,05 pC. Ba.

In dieser neuen Bildung der Brenztraubensäure, die auf Ersetzung der einen Hydroxylgruppe der Carbacetoxylsäure durch Wasserstoff beruht und der Reduction der Fleischmilchsäure zu Propionsäure analog ist, liegt eine kräftige Bestätigung der in der vorigen Abhandlung besprochenen Constitution der beiden Säuren.

Zusammengehörigkeit der β Chlorpropionsäure, Jodpropionsäure aus Glycerinsäure und Fleischmilchsäure.

Um den Charakter der aus Glycerinsäure erhaltenen Jodpropionsäure festzustellen, wurde zur Vergleichung α Jodpropionsäure aus Milchsäure dargestellt durch Digeriren der letzteren im syrupdicken Zustande mit 1 Aeq. Zweifach-Jodphosphor. Die Reaction geht mit Leichtigkeit von Statten, indem weifse Dämpfe entweichen und die Masse allmälig zähe und dick wird, ohne Krystalle abzusetzen. Die der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogene jodhaltige Säure ist ein dickes, in reinem Wasser kaum lösliches Oel; sie ist also deutlich verschieden von der auf demselben Wege aus Glycerinsäure erhaltenen, welche so schön krystallisirt, dafs ihre Bildung unter den charakteristischen Erscheinungen, die Beilstein und Moldenhauer beschrieben haben, als untrügliches Erkennungszeichen auch kleiner Mengen von Glycerinsäure gelten kann.

*) Diese Ann. CXXII, 182.

Die letztere, hiernach mit β zu bezeichnende, Jodpropionsäure wird nicht nur leichter in beträchtlicher Menge erhalten, sondern eignet sich auch zu weiteren Umwandlungen besser, als die β *Chlor*propionsäure. Digerirt man dieselbe mit Chlorquecksilber, so wird Jodquecksilber ausgeschieden, indem wahrscheinlich die gechlorte Säure entsteht. Die β Cyanpropionsäure, deren Existenz und Beziehung zur Bernsteinsäure neulich hervorgehoben wurde *) und die demnächst noch beschrieben werden soll, erhält man aus derselben mit Leichtigkeit. Nicht so leicht war es, die Bildung von Fleischmilchsäure festzustellen; doch sind auch hierfür die einzigen Anhaltspunkte mit der β *Jod*propionsäure erhalten worden.

Wird das aus dieser Säure durch anhaltendes Kochen mit Silberoxyd dargestellte Salz, von dem Moldenhauer gezeigt hat, dafs es nach der Formel $C_3H_5AgO_3$ zusammengesetzt ist, in Zinksalz umgewandelt, so erhält man durch Eindampfen der Lösung zunächst eine beträchtliche Krystallisation von gewöhnlichem milchsaurem Zink. Es bleibt dann eine syrupdicke Masse zurück, die nur äufserst schwierig — erst nach mehreren Wochen — krystallisirt. Die so gewonnenen Krusten sind nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol leicht löslich. Da die alkoholische Lösung wieder nicht zur Krystallisation zu bringen war, wurde sie bei 100° getrocknet und als Syrup analysirt:

0,1767 Grm. derselben gaben 0,0509 ZnO; daraus berechnen sich 23,11 pC. Zn; die Formel $2[C_3H_5O_3]\,\overset{''}{Zn}$ verlangt 26,74 pC. Zn.

Obwohl nun diese Bestimmung allein Nichts beweist, so kann doch, Angesichts der Isomerie der Jod- und Chlorpropionsäuren einerseits, der Milchsäuren andererseits, die Bil-

*) Zeitschrift f. Chemie, N. F. III, 247.

dung von gewöhnlicher Milchsäure aus β Jodpropionsäure nur für eine secundäre gehalten werden, die bei dem anhaltenden Kochen mit Silberoxyd auf Kosten der Anfangs gebildeten Fleischmilchsäure geschieht. Zieht man dazu die Löslichkeit eines Theils des Zinksalzes in Alkohol und die äufserst schwierige Krystallisation in Betracht, so liegt in dem annähernden Zinkgehalt des Syrups wohl der Beweis, dafs aus β Jodpropionsäure und somit aus Glycerinsäure Fleischmilchsäure entsteht.

Addition von Brom an Acrylsäure.

Cahours hat bereits kurz angegeben*), dafs Acrylsäure Brom aufnimmt, ohne Entwickelung von Bromwasserstoff. Die Aufnahme findet im Verhältnifs von 2 Aeq. Br auf 1 Aeq. Acrylsäure in wässeriger Lösung statt. Die entstandene Säure, die beim Eindampfen auf dem Wasserbade schon Zersetzung erleidet, kann durch allmäliges Verdunsten krystallinisch erhalten werden, verharzt aber bei einigem Stehen unter Abgabe von Bromwasserstoff. Durch Kochen mit Barythydrat wird derselben nur ein Theil ihres Broms entzogen, während ein anderer hartnäckig zurückgehalten und auch an Silberoxyd erst bei anhaltender Einwirkung abgegeben wird. Die beiden aufgenommenen Bromatome zeigen also hier dieselbe Verschiedenheit, wie in den isomeren Substitutionsproducten der Propionsäure.

Ich betone diefs, weil dadurch die aufgestellte Formel der Acrylsäure bestätigt wird, welche die beiden „Lücken" in derselben, die durch Wasserstoff oder Brom ausgefüllt werden können, an verschiedenen C-Atomen annimmt.

---

*) Diese Ann. Suppl. II, 88.

Ob nun schliefslich durch Entfernung beider Bromatome Glycerinsäure erzeugt wird, wie man erwarten sollte, habe ich nicht feststellen können. Die Acrylsäure ist leider ein sehr unzugängliches Material; es wurde daher viel Mühe darauf verwandt, eine synthetische Bildung derselben aufzufinden, aber vergebens.

Nun würde sich die Bibrompropionsäure, die aus Acrylsäure durch Aufnahme von 2 Br entsteht, vielleicht auch durch weitere Einwirkung von Brom auf Monobrompropionsäure darstellen lassen. Aber es wurde bereits in der vorigen Abhandlung hervorgehoben, dafs die Versuche, in der Propionsäure, Milchsäure und Brenztraubensäure, welche drei die Methylgruppe CH_3 noch intact enthalten, durch einfache Reactionen diese Gruppe zu verändern, sämmtlich fehlgeschlagen sind. Die Erfahrungen, die mit dem Additionsproduct der Acrylsäure gemacht wurden, lassen es mehr als zweifelhaft erscheinen, ob sich Bibrompropionsäure in Glycerinsäure überführen läfst.

Von der Glycerinsäure ausgehend dagegen sind nunmehr die Wege bezeichnet, auf denen man mit Hülfe von β Jod- und β Chlorpropionsäure die anderen Säuren des aus 3 Atomen bestehenden Kohlenstoffkernes darstellen kann, wodurch dann der Zusammenhang dieser Klasse ein eben so vollständiger wird, als der der beiden ersten, welche die Säuren von je 1 und je 2 At. Kohlenstoff umfassen.

Auch die Constitutionsformeln dieser Säuren, wie sie in der vorigen Abhandlung aufgestellt wurden, haben hier Bestätigungen erfahren, und es wird daher die dort gegebene Zusammenstellung nochmals hierhergesetzt :

CH_2	CH_3	$CH_2.OH$	$CO.OH$
$\overset{\|}{C}H$	CH_2	CH_2	CH_2
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Acrylsäure	Propionsäure	Fleischmilchsäure	Malonsäure
	CH_3	$CH_2.OH$	$CO.OH$
	$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
	Milchsäure	Glycerinsäure	Tartronsäure
	CH_3	$CH_2.OH$	$CO.OH$
	CO	CO	CO
	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
	Brenztraubensäure	Carbacetoxylsäure	Mesoxalsäure.

Die Glycerinsäure bildet thatsächlich den Mittelpunkt der ganzen Gruppe, wie in diesem Schema. Die aus derselben dargestellte β Chlorpropionsäure läfst sich umwandeln in Carbacetoxylsäure und diese wiederum in Brenztraubensäure; andererseits führt die β Jodpropionsäure zu Fleischmilchsäure und diese schrittweise zu Malonsäure, Mesoxalsäure, Tartronsäure. Die Chlor- und Jod-Substitutionsproducte der Propionsäure liefern diese letztere und weiter Milchsäure. Endlich wird Acrylsäure mittelst Hydracrylsäure und β Jodpropionsäure indirect und Brenztraubensäure direct durch trockene Destillation aus Glycerinsäure gebildet.

Bei der Bedeutung, welche die letztere Säure hierdurch erhält, mag es gut sein, noch mit wenigen Worten auf die Constitution derselben zurückzukommen.

Wenn die Voraussetzung richtig ist, dafs bei einfachen Umwandlungen die durch die Reaction nicht direct berührten Atomgruppen eines Körpers keine Veränderung in ihrer relativen Lagerung erfahren, so läfst sich die Constitution der Glycerinsäure mit Sicherheit aus dem Verhalten derselben ableiten.

Es mufs dann 1) eine der beiden an Kohlenwasserstoffe gelagerten Hydroxylgruppen, die der Glycerinsäure den Character als Dioxysäure geben, an dem nur einfach gebun-

denen C-Atom angenommen werden, auf Grund der Bildung von β Jod- und β Chlorpropionsäure. 2) Die andere an dem doppelt gebundenen C-Atom, weil das Glycerin, aus welchem die Säure durch einfache Oxydation entsteht, in einer anderen, eben so klaren Reaction Isojodpropyl $CH_3 - CHJ - CH_3$ erzeugt. Da endlich einmal die Carboxylgruppe CO.OH vorhanden ist, so bleibt keine andere, als die gegebene Constitutionsformel möglich.

Sollte sich nun auch obige Voraussetzung, von der in der That der gröfste Theil unserer heutigen Speculationen ausgeht, in einzelnen Fällen als irrig erweisen, so scheint mir dennoch die Summe der Umwandlungen der Glycerinsäure diese Formel anzuzeigen.

Berlin, am 1. October 1867.

Ueber die chlor- und sauerstoffhaltigen Verbindungen des Niobs und des Tantals;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost* *).

Dafs die weifse Chlorverbindung des Niobs ein Oxychlorid ist, wurde synthetisch durch folgenden Versuch bestätigt. Niobsäure wurde in einem Platinschiffchen in einer Glasröhre, durch welche ein Strom von trockener Kohlensäure ging, zum Rothglühen erhitzt und Niobchlorid Nb_2Cl_5 (bei 194° schmelzend und bei 240° siedend) oft wiederholt über sie hin verflüchtigt. Die Niobsäure verschwand fast vollständig, unter Umwandlung des Niobchlorids Nb_2Cl_5 zu einem weifsen

*) Im Auszug aus Compt. rend. LXIV, 294.

seideartigen, nicht schmelzbaren, bei etwa 400° sich verflüchtigenden Körper, welcher alle Eigenschaften des Niboxychlorids besafs :

$$2\,Nb_2O_5 + 3\,Nb_2Cl_5 = 5\,Nb_2O_2Cl_3.$$

Als der Versuch in ganz gleicher Weise mit Tantalsäure und Tantalchlorid Ta_2Cl_5 wiederholt wurde, erlitt die (eine kleine Menge Niobsäure enthaltende) Tantalsäure nur eine geringe Gewichtsverminderung und das Tantalchlorid blieb unverändert (es enthielt nur etwas Niobchlorid). Ein Tantaloxychlorid liefs sich also auf diese Weise nicht erhalten.

Tantalchlorid — dargestellt aus Tantalsäure, welche nach Marignac's Verfahren von Niobsäure gereinigt war — ist ein krystallisirbarer fester Körper, welcher bei 211,3° schmilzt und unter 753^{mm} Druck bei 241,6° siedet. Es ist blafsgelb und verändert sich an der Luft rasch, indem es kaum sichtbare Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure entstehen läfst und sich mit Tantalsäure überzieht. Die Analyse ergab, nach Abrechnung eines Ueberschusses von 0,97 pC., 51,25 pC. Tantal und 48,75 pC. Chlor; nach der Formel Ta_2Cl_5 berechnen sich 50,62 pC. Tantal und 49,38 pC. Chlor. Die Dampfdichte wurde für 360° (in Quecksilberdampf) = 12,8 und (etwas weniger sicher) für 440° (in Schwefeldampf) = 13,0 gefunden; sie berechnet sich nach der Formel Ta_2Cl_5 (wo $Ta_2 = 182$) für eine Condensation auf 4 Volume zu 12,5.

Die aus dem Tantalchlorid durch wässeriges Ammoniak abgeschiedene Tantalsäure ergab, nach vorgängigem Erhitzen bis zum Dunkelrothglühen, das spec. Gewicht 7,35.

Alle diese Resultate dienen den von Marignac gefundenen zur Bestätigung.

Register

über

Band CXLI, CXLII, CXLIII und CXLIV (der neuen Reihe Band LXV, LXVI, LXVII und LXVIII) und Supplementband V

oder

Jahrgang 1867 der Annalen.

Sachregister.

A.

Acenaphten (Acetylonaphtalin), untersucht von Berthelot Suppl. V, 372.

Acetobenzoweinsäureäther, untersucht von Perkin Suppl. V, 282.

Aceton, Verbindung desselben mit saurem schwefligs. Anilin u. a., untersucht von Schiff CXLIV, 47.

Acetone: über die Umwandlung der Verbindungen $C_nH_{2n-1}Br$ in die Ketone der Fettsäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt, von Linnemann CXLIII, 347.

Acetotraubensäureäther, dargestellt von Perkin Suppl. V, 286.

Acetoweinsäureäther, untersucht von Perkin Suppl. V, 283.

Acetylen: über die Einwirkung von übermangansaurem Kali, von Berthelot Suppl. V, 95; über die Polymeren des Acetylens, von Berthelot CXLI, 173.

Acetylenreihe: Untersuchungen über die Isomerie in derselben, von Reboul und Truchot CXLIV, 246.

Acrothialdin, dargestellt von Schiff Suppl. V, 331.

Acrylsäure, über die Addition von Brom an dieselbe, von Wichelhaus CXLIV, 354.

Aether: über einen mit dem Aethylamyläther isomeren Aether, und Beobachtungen bezüglich der Bildung der gemischten Aether, von Reboul und Truchot CXLIV, 241.

Aetherschwefelsäuren und ätherschweflige Säuren, besprochen

von Kolbe CXLIII, 65; über die der Aethylschwefelsäure isomere ätherschweflige Säure, von Warlitz CXLIII, 72.
Aethylamin, über die Umwandlung zu Aethylalkohol, von Linnemann CXLIV, 132.
Aethylamylamin, über sein Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 177.
Aethylbenzoësäure, untersucht von Fittig und König CXLIV, 290.
Aethylbenzol, untersucht von Fittig und König CXLIV, 277.
Aethylbenzoweinsäure, untersucht von Perkin Suppl. V, 279.
Aethylbibenzylamin, untersucht von Limpricht CXLIV, 315.
Aethylchlorür, über die Einwirkung des Wassers, von Butlerow CXLIV, 33.
Aethylcyanür, über die Einwirkung des Chlorwasserstoffs u. a., von Gautier CXLII, 289.
Aethylen: über die Einwirkung des übermangans. Kali's, von Truchot CXLI, 109, von Berthelot Suppl. V, 96; über das Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 180.
Aethylendiäthylaceton, untersucht von Wischin CXLIII, 262.
Aethylhexyläther, untersucht von Reboul und Truchot CXLIV, 242.
Aethyljodür: über die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung desselben mit oxals. Amyl, von Frankland und Duppa CXLII, 15; über das Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 174; über die Einwirkung von Jodwasserstoff, von Butlerow CXLIV, 36.
Aethylparaoxybenzoësäure, untersucht von Ladenburg und Fitz CXLI, 254.
Aethylphenylimesatin, untersucht von Schiff CXLIV, 55.
Aethylschweflige Säure, untersucht von Claus CXLI, 228.
Aethylsulfür vgl. Schwefeläthyl.
Aldehyd: über die Condensationsproducte desselben, von Baeyer Suppl. V, 59; über die Einwirkung weingeistigen Ammoniaks, von Schiff Suppl. V, 329.
Aldehydbasen, vorläufige Mittheilung über dieselben, von Schiff Suppl. V, 329.
Aldehyde: Verbindungen derselben mit saurem schwefligs. Amylamin untersucht von Schiff CXLIV, 46; über die Einwirkung des Ammoniaks und des Schwefelammoniums, von Schiff Suppl. V, 329.
Alkohol, über das Verhalten zu verdünnter Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 170.
Alkohole: über die Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers, von Lieben CXLI, 236; über die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern, von Linnemann und Siersch CXLII, 111; CXLIV, 129, 137; über die Umwandlung der Aminbasen in die zugehörigen einatomigen Alkohole, von Linnemann CXLIV, 129; über das Glycoljodhydrin und eine neue synthetische Bildungsweise von Alkoholen, von Butlerow und Ossokin CXLIV, 42.
Alkoholradicale: über die Einwirkung von Wasser auf die Chlorüre einiger Alkoholradicale, von Butlerow CXLIV, 33; über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodüre der Alkoholradicale, von Butlerow CXLIV, 36; vgl. Kohlenwasserstoffe.
Allyläthyläther, über das Verhalten zu Wasserstoff im Entstehungszustand und zu Jodwasserstoff, von Oppenheim CXLII, 264.
Allylen, über die Einwirkung von übermangans. Kali, von Berthelot Suppl. V, 97.
Allylmethyl vgl. Methylallyl.
Alpha-Xylylsäure, untersucht von Vollrath CXLIV, 264.
Amidotoluylsäure, vgl. Para-Amidotoluylsäure.

Amidovaleriansäure, über die Identität mit Butanalin, von Grup-Besanez CXLII, 374.
Amidoxylolschwefelsäure, Mittheilung über dieselbe von Beilstein CXLIV, 272.
Aminbasen : über die Umwandlung derselben in die zugehörigen einatomigen Alkohole, von Linnemann CXLIV, 129.
Ammoniake vgl. bei Basen.
Amyläthylsulfür vgl. Schwefelamyläthyl.
Amylalkohol, über das Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 171, 186; über die relative Constitution des Gährungs-Amylalkohols, von Erlenmeyer Suppl. V, 337.
Amylamin, über das Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 177.
Amyl-Benzol und Derivate desselben, untersucht von Bigot und Fittig CXLI, 160.
Amylen : über die Einwirkung des übermangans. Kali's, von Truchot CXLI, 110, von Berthelot Suppl. V, 99; über das Verhalten des Amylens zu versch. Oxydationsmitteln, von Chapman und Thorp CXLII, 180, 183; über die Addition von unterjodiger Säure, von Lippmann Suppl. V, 125.
Amylenäthylat, untersucht von Reboul und Truchot CXLIV, 241.
Amylhydroxalsäure, untersucht von Frankland und Duppa CXLII, 5, 11; äthylirte Amylhydroxalsäure, untersucht von Denselben CXLII, 8, 13.
Amylimesatin, untersucht von Schiff CXLIV, 53.
Amyl-Isopropyl, untersucht von Schorlemmer CXLIV, 188.
Amyljodür : über die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung desselben mit oxals. Aethyl oder oxals. Amyl, von Frankland und Duppa CXLII, 3, 17; über das Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 175.
Amyl-Toluol und Derivate desselben, untersucht von Bigot und Fittig CXLI, 162.
Amyl-Xylol und Derivate desselben, untersucht von Bigot und Fittig CXLI, 168.
Anamid, von Baeyer vorgeschlagene Bezeichnung Suppl. V, 87.
Anethol : über die Constitution desselben, von Ladenburg und Leverkus CXLI, 260.
Anilin: über die Producte der Destillation von Anilin mit Oxalsäure, von Hofmann CXLII, 122; über die Einwirkung von Wasserstoff entziehenden Agentien, von de Laire, Girard und Chapoteaut CXLII, 309; über die Oxydation zu Azobenzol u. a., von Glaser CXLII, 364.
Anissäure: über die Synthese derselben und einer mit ihr homologen Säure, von Ladenburg CXLI, 241; über die Darstellung von Anissäure, von Ladenburg und Fitz CXLI, 248; über das Verhalten der Anissäure beim Durchgang durch den thierischen Organismus, von Graebe und Schultzen CXLII, 348.
Anisursäure, untersucht von Graebe und Schultzen CXLII, 348.
Anthracen, Bildung aus Toluol nach Berthelot CXLII, 254, aus Benzol und Aethylen CXLII, 257, aus Benzol und Styrolen CXLII, 261; Anthracen aus Steinkohlentheer, untersucht von Berthelot Suppl. V, 375.
Arachis hypogaea, vgl. Erdnufsöl.
Arsen, über allotropische Zustände desselben, von Bettendorff CXLIV, 110; über die Aether der Säuren des Arsens, von Crafts Suppl. V, 218.
Arsenigs. Aethyl, untersucht von Crafts Suppl. V, 221.
Arsens. Aethyl, untersucht von Crafts Suppl. V, 221.
Athmen vgl. Respiration.

Atome : über die Geschwindigkeit der Bewegungen derselben, von Naumann CXLII, 284.
Ausdehnung : über die des Benzols und seiner Homologen, von Louguinine Suppl. V, 295; Bemerkungen zu dieser Abhandlung, von Kopp Suppl. V, 303.
Azobenzol, über die Bildung durch Oxydation des Anilins, von Glaser CXLII, 364.
Azoxybenzol, über die Bildung durch Oxydation des Anilins, von Glaser CXLII, 367.

B.

Basen : über eine neue Klasse zusammengesetzter Ammoniake, von Wurtz CXLII, 359; Verbindungen von Bisulfiten organischer Basen mit Aldehyden und Acetonen, untersucht von Schiff CXLIV, 45; vgl. Monamine und Aminbasen.
Behenolsäure, untersucht von Haufsknecht CXLIII, 42.
Benzoëreihe : Untersuchungen über Isomerie in derselben, von Beilstein CXLIV, 163.
Benzoësäure : Umwandlung des Anilins zu derselben, nach Hofmann CXLII, 125.
Benzol (Benzin), über die Synthese desselben, v. Berthelot CXLI, 173; über das spec. Gewicht und die Ausdehnung desselben, von Louguinine Suppl. V, 296, vgl. bei Kohlenwasserstoffe; über die Einwirkung der Hitze auf das reine und das mit anderen Kohlenwasserstoffen gemischte Benzol, von Berthelot CXLII, 252, 257, 261, 262; über die Einwirkung von Chlorigsäurehydrat, von Carius CXLII, 129; über die Einwirkung des Chlorigsäure-Anhydrids, von Carius CXLIII, 315; über Chlorsubstitutionsderivate desselben, von Otto CXLI, 104; über 6-fach-gechlortes Benzol vgl. Chlorkohlenstoff, Julin's.
Benzolschweflige Säure, untersucht von Otto CXLI, 365; über die bei der Darstellung derselben und ihrer Homologen auftretenden Nebenproducte, von Otto CXLIII, 205.
Benzotraubensäureäther, untersucht von Perkin Suppl. V, 278.
Benzoweinsäureäther, untersucht von Perkin Suppl. V, 276.
Benzoylchrysamminsäure, untersucht von Stenhouse und Müller CXLII, 90.
Benzoylwasserstoff vgl. Bittermandelöl.
Benzylalkohol : über die Amine desselben, von Limpricht CXLIV, 304.
Benzylamin, untersucht von Limpricht CXLIV, 318.
Benzylamine, untersucht von Limpricht CXLIV, 304.
Benzylchlorür, Untersuchungen über dasselbe von Lauth und Grimaux CXLIII, 79.
Benzylsulfhydrat vgl. Phenylsulfhydrat.
Bernsteinsäure aus Trichlorphenomalsäure, erhalten von Carius CXLII, 144; über die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, von Claus CXLI, 50.
Bernsteins. Aethyl, über die Einwirkung von Jodäthyl und Zink, von Claus CXLI, 55.
Bernsteins. Amyl, über die Einwirkung von Natriumamalgam, von Claus CXLI, 67.
Bibenzylamin, untersucht von Limpricht CXLIV, 313.
Bibromhydrozimmtsäure, untersucht von Glaser CXLIII, 343.
Bibrommelilotsäure, untersucht von Zwenger Suppl. V, 116.
Bibromphenylpropionsäure vgl. Bibromhydrozimmtsäure.
Bichlorsulfobenzid, aus Monochlorbenzol erhalten von Otto CXLIII, 117.

Binitromelilotsäure, untersucht von Zwenger Suppl. V, 117.
Binitronaphtalin, über die Einwirkung des Cyankaliums, von Mühlhäuser CXLI, 214.
Bittermandelöl: über die Einwirkung wasserentziehender Agentien auf ein Gemische von Bittermandelöl und Aceton, von Baeyer Suppl. V, 82.
Bi-Verbindungen, vgl. Di-Verbindungen.
Bor, über das s. g. graphitförmige, von Wöhler CXLI, 268; über die Bestimmung des Bors, von Schiff Suppl. V, 171.
Boronatrocalcit, Bemerkungen über denselben von Lunge CXLI, 379.
Borsäure: Untersuchungen über die Borsäureäther, von Schiff Suppl. V, 154 (Aethylderivate 157, Methylderivate 183, Amylderivate 187, Doppeläther 191, Cetylderivat 197, Glycerinderivat 199, Phenylderivate 202); über Borsäure-Anilid, von Demselben Suppl. V, 209.
Brassidinsäure, untersucht von Haufsknecht CXLIII, 54.
Brassylsäure, untersucht von Haufsknecht CXLIII, 48.
Brenzitatraubensäure, untersucht von Wilm CXLI, 39.
Brenzkatechin vgl. Pyrokatechin.
Brenztraubensäure, über die Constitution derselben, von Wichelhaus CXLIII, 13; über die Bildung derselben aus Carbacetoxylsäure, von Demselben CXLIV, 351.
Bromäthylbenzol, untersucht von Fittig u. König CXLIV, 282.
Bromamidobenzoësäuren, Untersuchung der isomeren von Hübner, Ohly u. Philipp CXLIII, 243, 245.
Bromanil aus Brombenzoësäure, untersucht von Hübner, Ohly und Philipp CXLIII, 255.
Bromanilsäure, untersucht von Hübner, Ohly und Philipp CXLIII, 256.
Bromazobenzoësäure, untersucht von Hübner, Ohly und Philipp CXLIII, 243.
Brombenzoësäure, untersucht von Hübner, Ohly und Philipp CXLIII, 233.
Brombutters. Aethyl, Einwirkung von butters. uud essigs. Kali, untersucht von Gal CXLII, 373.
Brombutyronitril, bromwasserstoffsaures, untersucht von Engler CXLII, 69.
Bromcaprylen, untersucht von Rubien CXLII, 298.
Bromdracylsäure, untersucht von Hübner, Ohly und Philipp CXLIII, 247, von Fittig und König CXLIV, 283.
Bromessigs. Aethyl, Einwirkung von essigs. und butters. Kali, untersucht von Gal CXLII, 370, 372.
Bromgallussäure, untersucht von Hlasiwetz CXLII, 250.
Bromgallussäuren vgl. bei Gallussäure.
Bromhydrozimmtsäure untersucht von Glaser CXLIII, 341.
Bromnitrobenzoësäure vgl. Nitrobrombenzoësäure.
Bromnitrodracylsäure, untersucht von Hübner, Ohly und Philipp CXLIII, 248, 251, von Fittig und König CXLIV, 284.
Bromnitrotoluol, untersucht von Hübner, Ohly und Philipp CXLIII, 250.
Bromoxyphensäure, untersucht von Hlasiwetz CXLII, 251.
Brompropionitril, bromwasserstoffsaures, untersucht von Engler CXLII, 65.
Brompyrogallussäure, untersucht von Hlasiwetz CXLII, 250.
Bromthionessal, untersucht von Fleischer CXLIV, 194, 201.
Bromtoluol vgl. bei Toluol und Monobromtoluol.
Bromwasserstoffs. Amylen, über die Dissociation desselben, von Naumann Suppl. V, 346.
Bromxylendiamin, untersucht von Luhmann CXLIV, 276.
Bromzimmtsäure vgl. Monobromzimmtsäure.
Butalanin, untersucht von Schlebusch CXLI, 326; über die Identität mit Amidovalerian-

säure, von Gorup-Besanez CXLII, 374.
Butterfett, Zusammensetzung nach Schulze und Reinecke CXLII, 206.
Buttersäure, über die Einwirkung von Salpetersäure, von Claus CXLI, 73.
Butylactins. Aethyl, einfach-butyrylirtes und -acetylirtes, untersucht von Gal CXLII, 373.
Butylalkohol: über die relative Constitution des Gährungs-Butylalkohols, von Erlenmeyer Suppl. V, 337; vgl. Pseudobutylalkohol.
Butylen: über die Synthese von C_4H_8, von Wurtz CXLIV, 234, von Chapman CXLIV, 255; über die Isomerie der Butylene C_4H_8, von Butlerow CXLIV, 18.
Butyronitril, über die Einwirkung des Broms, von Engler CXLII, 69.

C.

Calabar-Bohne, Alkaloïd in derselben vgl. Physostigmin.
Campher, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, von Louguinine u. Lippmann Suppl. V, 260.
Caoutchouc: über die Absorption und dialytische Scheidung der Gase durch Caoutchouc, von Graham Suppl. V, 1.
Capronsäure, über das Verhalten zu Oxydationsmitteln, von Chapman und Thorp CXLII, 167.
Caprylenbromür, untersucht von Rubien CXLII, 299.
Capryliden, untersucht von Rubien CXLII, 297.
Carbacetoxylsäure, untersucht von Wichelhaus CXLIII, 8; über die Reduction derselben zu Brenztraubensäure, von Demselben CXLIV, 351.
Carbohydrochinonsäure, über die Identität mit Protocatechusäure, von Barth CXLII, 248.
Carminaphton, Untersuchung des s. g. von Lossen CXLIV, 76.
Carminroth, untersucht von Hlasiwetz und Grabowski CXLI, 333.
Carminsäure, untersucht von Hlasiwetz und Grabowski CXLI, 329.
Catechin: über die Constitution desselben und einiger Derivate, von Hlasiwetz CXLIII, 301.
Cerium: zur Kenntnifs desselben, von Wöhler CXLIV, 251.
Ceten: über die brom- und chlorhaltigen Verbindungen des Cetens und die Derivate derselben, von Chydenius CXLIII, 267.
Cetylalkohol, über die Einwirkung der Borsäure, von Schiff Suppl. V, 197.
Cetylen, untersucht von Chydenius CXLIII, 268.
Chinagerbsäure, untersucht von Rembold CXLIII, 270.
Chinaroth, untersucht von Rembold CXLIII, 271.
Chinovagerbsäure, untersucht von Rembold CXLIII, 273.
Chloräthylschwefelsäure: über die Einwirkung von Alkohol und von Natriumäthylat auf das Chlorür der Chloräthylschwefelsäure, von Buchanan Suppl. V, 378.
Chloramidobenzoësäure, untersucht von Hübner und Mecker CXLIII, 246.
Chlorbenzoësäure: über das Verhalten derselben beim Durchgang durch den thierischen Organismus, von Graebe und Schultzen CXLII, 346.
Chlorbenzolschweflige Säure, untersucht von Otto CXLIII, 113.
Chlorbenzyl vgl. Benzylchlorür.
Chlorbor, über die vermeintliche Verbindung desselben mit Aether, von Schiff Suppl. V, 213.
Chlorcyan: über die Darstellung der Chlorverbindungen des Cyans, von Gautier CXLI, 122.

Chlorhippursäure, untersucht von Graebe und Schultzen CXLII, 346.
Chlorhydrin, vgl. Mono- und Dichlorhydrin.
Chlorkohlenstoff: über Julin's Chlorkohlenstoff, von Bassett Suppl. V, 340.
Chlorphenylschwefelsäure, untersucht von Glutz CXLIII, 184; vgl. Sulfochlorbenzolsäure.
Chlorphenylsulfhydrat und Chlorphenylbisulfür, untersucht von Otto CXLIII, 109, 111.
Chlorphosphor PCl_5 vgl. Phosphorsuperchlorid.
Chlorpropionsäuren, über die Isomerie derselben, von Wichelhaus CXLIII, 3; über die Zusammengehörigkeit der β Chlorpropionsäure, Jodpropionsäure aus Glycerinsäure und Fleischmilchsäure, von Wichelhaus CXLIV, 352.
Chlorsalylsäure, über eine einfache Darstellung derselben, von Glutz CXLIII, 194.
Chlortoluylsäure vgl. Para-Chlortoluylsäure.
Chlortolyl vgl. Tolylchlorür.
Chlorxylol: über die verschiedenen Chlorsubstitutionsproducte des Xylols, von Vollrath CXLIV, 261, von Hollemann CXLIV, 268.
Chromidschwefelcyan-Verbindungen, untersucht von Rösler CXLI, 185.
Chromoxyd, Darstellung von krystallinischem, von Otto CXLII, 102.
Chrysamminsäure, untersucht von Stenhouse und Müller CXLII, 86.
Chrysammins. Aethyl, untersucht von Stenhouse CXLI, 227, CXLIII, 367.
Chrysen, Bildung aus Benzol nach Berthelot CXLII, 253.
Chrysotoluidin, untersucht von de Laire, Girard und Chapoteaut CXLII, 309.
Coccinin, untersucht von Hlasiwetz und Grabowski CXLI, 341.
Condensation: über Condensation und Polymerie, von Baeyer, Suppl. V, 79.
Cresol, über die Bildung desselben aus Toluol, von Wurtz CXLIV, 122.
Cumarin: über die Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser, von Zwenger Suppl. V, 122.
Cyanäthyl u. a. vgl. Aethylcyanür u. a.
Cyanbibenzylamin, untersucht von Limpricht CXLIV, 318.
Cyanchlorür vgl. Chlorcyan.
Cyanessigsäure, Untersuchung einiger Salze derselben, von Meves CXLIII, 201.
Cyanphenyl (isomer mit Benzonitril), untersucht von Hofmann CXLIV, 117.
Cyanverbindungen: über eine neue Reihe von Homologen der Cyanwasserstoffsäure, von Hofmann CXLIV, 114.
Cymol (Cymen), Darstellung desselben aus Campher nach Louguinine und Lippmann Suppl. V, 260; Cymol aus Steinkohlentheer, untersucht von Berthelot Suppl. V, 368; über das spec. Gew. und die Ausdehnung des Cymols, von Louguinine Suppl. V, 299.

D.

Dämpfe: Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichtes, von Bunsen CXLI, 273; Untersuchungen über die Dampfdichten, von Cahours CXLI, 39; Bemerkungen über die Dampfdichten, von Deville CXLI, 45.
Decenylen, untersucht von Reboul und Truchot CXLIV, 249.
Decylen, einfach-gebromtes, untersucht von Reboul und Truchot CXLIV, 248.
Di-Verbindungen vgl. *Bi*-Verbindungen.

Diacetotraubensäure, untersucht von Perkin Suppl. V, 293.
Diacetotraubensäureäther, dargestellt von Perkin Suppl. V, 286.
Diacetotraubensäure-Anhydrid, untersucht von Perkin Suppl. V, 289.
Diacetoweinsäure, untersucht von Perkin Suppl. V, 289.
Diacetoweinsäureäther, untersucht von Perkin Suppl. V, 285.
Diacetoweinsäure-Anhydrid, untersucht von Perkin Suppl. V, 288.
Diäthoxalsäure, untersucht von Frankland und Duppa CXLII, 16.
Diäthylbenzol, untersucht von Fittig und König CXLIV, 285.
Diäthylbenzolschwefelsäure, untersucht von Fittig und König CXLIV, 286.
Diäthylschwefeloxyd, untersucht von Saytzeff CXLIV, 155.
Dialytische Scheidung von Gasen vgl. bei Gase.
Diamyloxalsäure, untersucht von Frankland und Duppa CXLII, 9, 13, 17.
Diazoamidotoluylsäure vgl. Para-Diazoamidotoluylsäure.
Dibromdinaphtyl, untersucht von Lossen CXLIV, 80.
Dichlorchinon, aus Benzol durch Einwirkung von chloriger Säure erhalten und untersucht von Carius CXLIII, 316.
Dichlorhydrin: über die Umwandlung desselben zu Isopropylalkohol und Aceton, von Buff Suppl. V, 247.
Dichlortoluylsäure vgl. Para-Dichlortoluylsäure.
Dichlorxylol, untersucht von Hollemann CXLIV, 268.
Diglycolsäure: über die Darstellung des diglycols. Kalks, von Heintz CXLIV, 91; Diglycolsäureäther, untersucht von Heintz CXLIV, 98, 101.
Diglycolyldiamid, untersucht von Heintz CXLIV, 104.
Di-Isopropyl, untersucht von Schorlemmer CXLIV, 184.
Dimethylschwefeloxyd, untersucht von Saytzeff CXLIV, 150.
Dimethylsulfon, untersucht von Saytzeff CXLIV, 152.
Dimonobromacetamid, untersucht von Engler CXLII, 69.
Dimonobrombutyramid, untersucht von Engler CXLII, 74.
Dimonobrompropionamid, untersucht von Engler CXLII, 71.
Dimonochlorallyläthylamin, untersucht von Engler CXLII, 81.
Dimonochlorallylamin, untersucht von Engler CXLII, 77.
Dinaphtyl, untersucht von Lossen CXLIV, 78, 88.
Dinitromesitylamin, untersucht von Fittig CXLI, 138.
Dinitromesitylen, untersucht von Fittig CXLI, 132.
Dinitroxylol, untersucht von Luhmann CXLIV, 274.
Dioxybehensäure, untersucht von Haufsknecht CXLIII, 53.
Dioxybehenolsäure, untersucht von Haufsknecht CXLIII, 46.
Dioxypalmitinsäure, untersucht von Schröder CXLIII, 37.
Diphenyl vgl. Phenyl.
Diphenyloxydphosphorsäure, untersucht von Glutz CXLIII, 193.
Dissociation, Untersuchungen über dieselbe von Naumann Suppl. V, 341.
Disulfonaphtalinsäure, Untersuchung derselben von Dusart CXLIV, 125.
Ditolyl ($C_8H_9)_2$, untersucht von Vollrath CXLIV, 263.
Di-Verbindungen vgl. *Bi*-Verbindungen.

E.

Eisen: über das Absorptionsvermögen des Eisens für Gase, von Graham Suppl. V, 72.
Eiweifskörper, über die Aequivalenzverhältnisse derselben, von Schwarzenbach CXLIV, 62.
Erdnufsöl: über die Darstellung der in demselben enthaltenen Säuren, von Schröder CXLIII, 23.

Erucasäure, über einige Derivate derselben, von Haufsknecht CXLIII, 40.
Essigsäure, über die Dampfdichte derselben, von Cahours CXLI, 44; über das Verhalten zu Oxydationsmitteln, von Chapman und Thorp CXLII, 163.
Essigs. Aethyl, über das Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 172.
Essigs. Amyl, über das Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 178.
Essigs. Tolyl, untersucht von Vollrath CXLIV, 262.
Extractum Carnis, über den Kochsalzgehalt desselben, von Tenner CXLI, 265, von Liebig CXLI, 266.

F.

Farbstoffe: zur Kenntnifs der Farbstoffe aus Steinkohlentheer, von de Laire, Girard und Chapoteaut CXLII, 306.
Fette: über die Elementarzusammensetzung der thierischen Fette, von Schulze und Reinecke CXLII, 191.
Fettsäure vgl. Sebacinsäure.
Fibrin, untersucht von Schwarzenbach CXLIV, 69.
Filixgerbsäure, untersucht von Malin CXLIII, 276.
Filixroth, untersucht von Malin CXLIII, 277.
Filixsäure, untersucht von Grabowski CXLIII, 279.
Fleischextract vgl. Extractum Carnis.
Fleischmilchsäure vgl. Milchsäure.
Fluoren, untersucht von Berthelot Suppl. V, 371.

G.

Gädinsäure, untersucht von Schröder CXLIII, 38.
Gallussäure, über die Basicität derselben, von Hlasiwetz CXLII, 238; über die Einwirkung von Brom, von Hlasiwetz CXLII, 249; über die bromhaltigen Derivate derselben, von Grimaux Suppl. V, 233.
Gase: Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichtes, von Bunsen CXLI, 273; über die specifische Wärme derselben, von Naumann CXLII, 265; über die Absorption und dialytische Scheidung der Gase durch colloïdale Scheidewände, von Graham Suppl. V, 1.
Gerbsäuren, Untersuchungen über dieselben von Hlasiwetz CXLII, 219, CXLIII, 270; über die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze, von Hlasiwetz CXLIII, 290.
Gewicht, specifisches: über das des Benzols und seiner Homologen, von Louguinine Suppl. V, 295; Bemerkungen zu dieser Abhandlung, von Kopp Suppl. V, 303; vgl. bei Dämpfe und Gase.
Glas, Versilberung desselben nach Liebig Suppl. V, 257.
Globulin, untersucht von Schwarzenbach CXLIV, 66.
Glucoside, Classification derselben durch Hlasiwetz CXLIII, 293.
Glycerin, über die Einwirkung der Borsäure, von Schiff Suppl. V, 199.
Glycerinsäure, über die Einwirkung des Broms, von Wichelhaus CXLIII, 13.
Glycolchlorhydrin, über die Darstellung desselben nach Carius' Methode, von Butlerow CXLIV, 40.
Glycolignose, untersucht von Erdmann Suppl. V, 223.
Glycoljodhydrin, dargestellt von Butlerow und Ossokin CXLIV, 42.
Glycols. Aethyl, einfach-acetylirtes und -butyrylirtes, untersucht von Gal CXLII, 370, 373.
Gold: über das Absorptionsver-

mögen des Goldes für Gase, von Graham Suppl. V, 66; Notiz über einige Goldverbindungen, von Darmstaedter Suppl. V, 127.
Granatwurzelrinde, Gerbsäure derselben untersucht von Rembold CXLIII, 285.
Graphit: über die specif. Wärme desselben, von Regnault CXLI, 118.
Guajacol, aus rheinischem Buchenholztheer-Kreosot erhalten von Gorup-Besanez CXLIII, 151.
Guajacon, vierfach-gechlortes, vgl. Tetrachlorguajacon.

H.

Hammelfett, Zusammensetzung nach Schulze und Reinecke CXLII, 200.
Harnstoffe, vgl. Pseudo-Harnstoff; über aldehydische Harnstoffe, von Schiff Suppl. V, 332.
Harze, über die Entstehung und die Beziehungen derselben, von Hlasiwetz CXLIII, 312.
Hemipinsäure, untersucht von Matthiessen und Foster Suppl. V, 334.
Hexabromdinaphtyl, untersucht von Lossen CXLIV, 81.
Hexachlorbenzol, vgl. Chlorkohlenstoff, Julin's.
Hexachlordinaphtyl, untersucht von Lossen CXLIV, 82.
Hexamethylenamin, über die Krystallform und das Verhalten desselben, von Butlerow CXLIV, 37.
Hexoylen, untersucht von Reboul und Truchot CXLIV, 246.
Hexyläthyläther, untersucht von Reboul und Truchot CXLIV, 242.
Hexylen: über das Verhalten des β Hexylens zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 182.
Holz vgl. Tannenholz.
Hundefett, Zusammensetzung nach Schulze und Reinecke CXLII, 205.
Hydrazobenzol, über die Bildung bei Oxydation des Anilins, von Glaser CXLII, 367.
Hydr ..mmid, Darstellung nach Stenhouse und Müller CXLII, 91.
Hydrokaffeesäure, untersucht von Hlasiwetz CXLII, 353.
Hydroparacumarsäure, untersucht von Hlasiwetz CXLII, 358.
Hydrophtalsäure, untersucht von Graebe und Born CXLII, 330.
Hydrozimmtsäure, über die Einwirkung von Brom und die Umwandlung zu Zimmtsäure, von Glaser CXLIII, 341, 343, 345.
Hypogäsäure, untersucht von Schröder CXLIII, 22.

I.

Iridium, über die Abscheidung des reinen, von Schneider Suppl. V, 261.
Isäthionsäure, über eine neue Bildung derselben, von Meves CXLIII, 196; über einige Derivate derselben, von Buchanan Suppl. V, 378.
Isatin: über ammoniakalische Isatinderivate, von Schiff CXLIV, 45.
Isoamylamin, untersucht von Wurtz CXLII, 360.
Isobutylalkohol, untersucht von Butlerow CXLIV, 26.
Isopropyl vgl. Di-Isopropyl.
Isopropylalkohol, über die Darstellung desselben aus Aethylalkohol resp. Propylamin, von Siersch CXLIV, 137; über die Umwandlung des Dichlorhydrins zu Isopropylalkohol, von Buff Suppl. V, 247.
Isopropyljodür, über das Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 175.
Itaconsäure, über die Darstellung derselben und das Verhalten zu Unterchlorigsäurehydrat, von Wilm CXLI, 28.

Itaweinsäure, untersucht von Wilm CXLI, 28.

J.

Jodäthyl vgl. Aethyljodür.
Jodamyl vgl. Amyljodür.
Jodpropionsäure : über die Zusammengehörigkeit der β Chlorpropionsäure, Jodpropionsäure aus Glycerinsäure und Fleischmilchsäure, von Wislicenus CXLIV, 352.
Jodquecksilber HgJ : über die Dampfdichte der Verbindung mit jodwasserstoffs. Ammoniak, von Deville CXLI, 48.
Jodwasserstoffs. Amylen, über die Dissociation desselben, von Naumann Suppl. V, 347.

K.

Kaffeegerbsäure, über die Einwirkung von Kalihydrat, von Hlasiwetz CXLII, 220, 229.
Kaffeesäure, vereinfachte Darstellung derselben nach Hlasiwetz CXLII, 357; untersucht von Hlasiwetz CXLII, 221; über die Addition von Wasserstoff, von Hlasiwetz CXLII, 353.
Katzenfett, Zusammensetzung nach Schulze und Reinecke CXLII, 205.
Ketone vgl. Acetone.
Kobalt : über die Bildungsweise einiger Kobaltaminverbindungen, von Braun CXLII, 50.
Kohlenoxysulfid, untersucht von Than Suppl. V, 236.
Kohlenstoff vgl. Graphit.
Kohlenwasserstoffe : Untersuchungen über die Isomerie in der Acetylenreihe, von Reboul und Truchot CXLIV, 246; über einige neue, durch Synthese dargestellte Kohlenwasserstoffe, von Bigot und Fittig CXLI, 160; über die Synthese eines Kohlenwasserstoffs (C_7H_{16}) und dessen Constitution, von Friedel und Ladenburg CXLII, 310; Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenthers, von Beilstein CXLIV, 257; über verschiedene Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer, von Berthelot Suppl. V, 367; über das spec. Gewicht und die Ausdehnung des Benzols und seiner Homologen, von Louguinine Suppl. V, 295; Bemerkungen zu dieser Abhandlung, von Kopp Suppl. V, 303; über die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, von Kopp Suppl. V, 315; zur Kenntnifs der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}, von Schorlemmer CXLIV, 184; über die Isomerie der Kohlenwasserstoffe C_4H_{10}, von Butlerow CXLIV, 8; über die Einwirkung der Hitze auf das Benzol und auf analoge Kohlenwasserstoffe, von Berthelot CXLII, 251; über die Einwirkung des Kaliums auf die Kohlenwasserstoffe, von Berthelot CXLIII, 97; über die Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit unterjodiger Säure, von Lippmann Suppl. V, 124; über die Umwandlung der einfach-gebromten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} in die Ketone der Fettsäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt, von Linnemann CXLIII, 347; Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole, von Wurtz CXLIV, 121.
Korksäure aus Palmitolsäure, untersucht von Schröder CXLIII, 33.
Korksäurealdehyd, untersucht von Schröder CXLIII, 34.
Kreoson, vierfach-gechlortes, vgl. Tetrachlorkreoson.
Kreosot : Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheer-

Kreosot, von Gorup-Besanez CXLIII, 129.
Kupfer, über das Absorptionsvermögen des Kupfers für Gase, von Graham Suppl. V, 64.
Kupferhypersulfidammonium, untersucht von Gescher CXLI, 350; vgl. CXLIII, 375.

L.

Lignose, untersucht von Erdmann Suppl. V, 225.
Luft, atmosphärische: dialytische Scheidung ihrer Bestandtheile mittelst Caoutchouc nach Graham Suppl. V, 13.
Luftpumpe, Sprengel'sche Suppl. V, 18.

M.

Maclurin: über die Constitution desselben und einiger Derivate, von Hlasiwetz CXLIII, 302; über die Einwirkung der Schwefelsäure, von Demselben CXLIII, 308.
Magnesium: Vorlesungsversuch über die Verbrennung desselben in Sauerstoff, von Gorup-Besanez CXLII, 376.
Malonsäure, über die Bildung derselben aus Allylen und Propylen, von Berthelot Suppl. V, 97.
Mandelsäure, über das Verhalten derselben beim Durchgang durch den thierischen Organismus, von Graebe und Schultzen CXLII, 349.
Maulbeerblätter: über die Zusammensetzung derselben in besonderer Beziehung auf die Seidenraupen-Krankheit, von Reichenbach CXLIII, 83.
Meconin, untersucht von Matthiessen und Foster Suppl. V, 333.
Melilotsäure: Untersuchung derselben und über deren künstliche Darstellung aus Cumarin, von Zwenger Suppl. V, 100.
Mellithsäure, Mittheilung über dieselbe von Baeyer CXLI, 271.
Menschenfett, Zusammensetzung nach Schulze und Reinecke CXLII, 206.
Mesitylen: Untersuchungen über dasselbe von Fittig CXLI, 129.
Mesitylendiamin, untersucht von Fittig CXLI, 134.
Mesitylensäure, untersucht von Fittig CXLI, 144.
Mesitylenschwefelsäure, untersucht von Fittig CXLI, 141.
Metabenzylsulfhydrat, aus toluolschwefliger Säure erhalten von Otto CXLII, 101; Metabenzylsulfhydrat aus Sulfotoluylenäthylen untersucht von Otto CXLIII, 217.
Methoxybenzoësäure, untersucht von Graebe und Schultzen CXLII, 350.
Methylallyl, über die Synthese desselben, von Wurtz CXLIV, 234.
Methylcyanür, über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure u. a., von Gautier CXLII, 291.
Methylhypogallussäure, untersucht von Matthiessen und Foster Suppl. V, 334.
Methyljodür aus Buchenholztheer-Kreosot erhalten von Gorup-Besanez CXLIII, 167.
Methylnormeconsäure, untersucht von Matthiessen und Foster Suppl. V, 334.
Methylnornarcotin, untersucht von Matthiessen und Forster Suppl. V, 336.
Methylnoropiansäure, untersucht von Matthiessen und Foster Suppl. V, 333.
Methylparaoxybenzoësäure = Anissäure nach Ladenburg CXLI, 246.
Methylsalicylsäure, über eine neue Bildungsweise derselben

von Graebe CXLII, 327 (vgl. CXLIII, 256).
Methylsulfür vgl. Schwefelmethyl.
Milchsäure : Untersuchungen über Säuren der Milchsäure-Reihe, von Frankland und Duppa CXLII, 1; über die Umwandlung des Monochlorhydrins zu Propylenglycol und Milchsäure, von Buff Suppl. V, 247; über die Zusammengehörigkeit der β Chlorpropionsäure, Jodpropionsäure aus Glycerinsäure und Fleischmilchsäure, von Wichelhaus CXLIV, 352; über die Einwirkung des Broms auf Milchsäure, von Wichelhaus CXLIII, 10.
Molecularvolum : über die Molecularvolumina flüssiger Verbindungen, von Meyer Suppl. V, 129; über relative Gröfse der Molecule, von Naumann Suppl. V, 252.
Molybdänoxyd MoO_2, untersucht von Ullik CXLIV, 228.
Molybdänsäure : Untersuchungen über dieselbe und deren Salze, von Ullik CXLIV, 204, 320.
Monamine : über die Verwandlung aromatischer in kohlenstoffreichere Säuren, von Hofmann CXLII, 121; vgl. Aminbasen und Basen.
Monobromerucasäure, untersucht von Haufsknecht CXLIII, 50.
Monobromessigsäure u. a. vgl. Bromessigsäure u. a.
Monobromhypogäsäure, untersucht von Schröder CXLIII, 26.
Monobrompalmitolsäure, untersucht von Schröder CXLIII, 31.
Monobromphenylpropionsäure vgl. Bromhydrozimmtsäure.
Monobromtoluol, über die Einwirkung des Natriums, von Fittig CXLI, 158; vgl. bei Toluol.
Monobromzimmtsäuren, über zwei isomere, von Glaser CXLIII, 330.
Monochloressigsäure : über die Einwirkung des trockenen kohlens. Natrons auf den Monochloressigsäureäther, von Heintz CXLIV, 95; über die Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf denselben, von Heintz CXLI, 355.
Monochlorhydrin : über die Umwandlung zu Propylenglycol und Milchsäure, von Buff Suppl. V, 247.
Monochlorxylol, untersucht von Vollrath CXLIV, 266.
Moringerbsäure vgl. Maclurin.

N.

Naphtalin, über die Bildung desselben aus Acetylen, von Berthelot CXLI, 182; Bildung aus Toluol nach Berthelot CXLII, 254, aus Benzol und Aethylen CXLII, 257, aus Styrolen und Aethylen CXLII, 261; über die Einwirkung des Kaliums, von Berthelot CXLIII, 98; über einige Oxydationsproducte des Naphtalins, von Lossen CXLIV, 71.
Naphtalinhydrür, untersucht von Berthelot Suppl. V, 370.
Naphtessäure, über die Existenz derselben, von Lossen CXLIV, 73.
Naphtocyaminsäure, untersucht von Mühlhäuser CXLI, 220.
Narcotin : über die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte, von Matthiessen und Foster Suppl. V, 333.
Naturwissenschaft : über die Entwickelung der Ideen in derselben, von Liebig CXLI, 1.
Neurin, Untersuchungen über dasselbe von Baeyer CXLII, 322.
Nicotin, über einige Derivate desselben, von Huber CXLI, 271.
Nioboxychlorid, über eine neue Bildungsweise desselben, von Deville und Troost CXLIV, 357.
Nitrile, über die Einwirkung des Broms auf einige, von Engler CXLII, 65.

Nitrobrombenzoësäuren, Untersuchung der isomeren, von Hübner, Ohly und Philipp CXLIII, 233, 238, 241, 252.
Nitrobromdracylsäure u. a. vgl. Bromnitrodracylsäure u. a.
Nitromesitylendiamin, untersucht von Fittig CXLI, 139.
Nitromesitylensäure, untersucht von Fittig CXLI, 149.
Nitrooxytoluylsäure, vgl. Para-Nitrooxytoluylsäure.
Nitroparabrombenzoësäure vgl. Bromnitrodracylsäure.
Nitroprussid-Verbindungen: über die Zusammensetzung und die Darstellung derselben, von Hadow CXLI, 125.
Nitrothionessal, untersucht von Fleischer CXLIV, 197.
Nitrotoluylsäure, vgl. Para-Nitrotoluylsäure.
Nitroxylidin, untersucht von Luhmann CXLIV, 275.
Nitroxylol, über die Darstellung und Oxydation desselben, von Beilstein und Kreusler CXLIV, 167; Mittheilung über das Nitroxylol, von Beilstein CXLIV, 271.
Nitroxylolschwefelsäure, Mittheilung über dieselbe von Beilstein CXLIV, 272.

O.

Ochsenfett, Zusammensetzung nach Schulze und Reinecke CXLII, 200.
Oenanthothialdin, untersucht von Schiff Suppl. V, 331.
Oenanthyliden, untersucht von Rubien CXLII, 295.
Opiansäure, untersucht von Matthiessen und Foster Suppl. V, 333.
Oxalsäure, über ein neues Verfahren zur Synthese derselben und homologer Säuren, von Berthelot Suppl. V, 95.
Oxals. Aethyl: über die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung desselben mit Amyljodür, von Frankland und Duppa CXLII, 3.
Oxals. Amyl: über die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung desselben mit Aethyljodür oder Amyljodür, von Frankland und Duppa CXLII, 15, 17.
Oxatyl, über die Annahme dieses Radicals, von Frankland und Duppa CXLII, 22.
Oxyäthylendisulfonsäure, untersucht von Meves CXLIII, 196.
Oxybenzoësäure, über die Darstellung und einige Derivate derselben, von Graebe und Schultzen CXLII, 351.
Oxychinon, untersucht von Malin CXLI, 347.
Oxydation: über die Beziehungen zwischen den Producten stufenweiser Oxydation und der Molecularconstitution der oxydirten Körper, von Chapman und Thorp CXLII, 162.
Oxyerucasäure, untersucht von Haufsknecht CXLIII, 52.
Oxyhypogäsäure, untersucht von Schröder CXLIII, 36.
Oxyphensäure, über die Einwirkung von Brom, von Hlasiwetz CXLII, 249.
Oxyphenylendisulfonsäure, untersucht von Weinhold CXLIII, 58; über die Identität derselben mit Phenol-Disulfosäure, von Kolbe CXLIII, 63; vgl. Phenetyldisulfonsäure.
Oxypikrinsäure vgl. Styphninsäure.
Oxytoluylsäure, vgl. Para-Oxytoluylsäure.
Ozon: über die Bildung desselben, von Weltzien CXLII, 107; Untersuchungen über die Dichtigkeit desselben, von Soret Suppl. V, 148.

P.

Palladium, über das Absorptions- und Durchlassungs-Vermögen

desselben für Wasserstoff u. a., von Graham Suppl. V, 53.
Palmitinsäure, über die Einwirkung der unterchlorigen Säure, von Schlebusch CXLI, 327.
Palmitolsäure, untersucht von Schröder CXLIII, 27.
Palmitoxylsäure, untersucht von Schröder CXLIII, 35.
Para-Amidotoluylsäure, untersucht von Beilstein und Kreusler CXLIV, 177.
Para-Brombenzoësäure vgl. Bromdracylsäure.
Para-Chlortoluylsäure, untersucht von Beilstein und Kreusler CXLIV, 182, von Vollrath CXLIV, 266.
Paracumarsäure, über die Addition von Wasserstoff, von Hlasiwetz CXLII, 358.
Paradatiscetin, über die Constitution desselben, von Hlasiwetz CXLIII, 297.
Para-Diazoamidotoluylsäure, untersucht von Beilstein und Kreusler CXLIV, 181.
Para-Dichlortoluylsäure, untersucht von Vollrath CXLIV, 269.
Para-Nitrooxytoluylsäure, untersucht von Beilstein und Kreusler CXLIV, 183.
Para-Nitrotoluylsäure und Derivate derselben, untersucht von Beilstein und Kreusler CXLIV, 163.
Paraoxybenzoësäure: Untersuchungen über dieselbe von Ladenburg CXLI, 244, von Ladenburg und Fitz CXLI, 247.
Para-Oxytoluylsäure, untersucht von Beilstein und Kreusler CXLIV, 182.
Pentachlorbenzol, untersucht von Otto CXLI, 106.
Pferdefett, Zusammensetzung nach Schulze und Reinecke CXLII, 205.
Phenakonsäure, untersucht von Carius CXLII, 149.
Phenetyldisulfonsäure, untersucht von Städeler CXLIV, 299; vgl. Oxyphenylendisulfonsäure.
Phenol (Phenylsäure), über die Bildung desselben aus Benzol, von Wurtz CXLIV, 121; über die Einwirkung der Schwefelsäure, von Weinhold CXLIII, 58; über Phenylsäure und einige Abkömmlinge derselben, von Glutz CXLIII, 181; über die Einwirkung der Borsäure auf Phenol, von Schiff Suppl. V, 202.
Phenole: über die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole, von Wurtz CXLIV, 121; zur Geschichte der Phenole, von Dusart CXLIV, 124.
Phenyl, Bildung aus Benzol nach Berthelot CXLII, 252; über die Spaltung des Phenyls durch Hitze, von Berthelot CXLII, 262.
Phenylbisulfür, untersucht von Otto CXLIII, 213.
Phenylcyanür vgl. Cyanphenyl.
Phenylendiäthylaceton, untersucht von Wischin CXLIII, 259.
Phenylensulfonsäure vgl. Phenylschwefelsäure.
Phenylmonobromacrylsäure vgl. Monobromzimmtsäure.
Phenylschwefelsäure (Phenyloxydschwefelsäure), über die Salze derselben, von Menzner CXLIII, 175; über die Constitution derselben, von Städeler CXLIV, 295.
Phenylsulfhydrat aus Sulfophenylenäthylen, untersucht von Otto CXLIII, 212.
Phlobaphene, Betrachtung derselben durch Hlasiwetz CXLIII, 305.
Phloroglucin, über die Constitution desselben und seiner Derivate, von Hlasiwetz CXLIII, 296.
Phosphorchlorid vgl. Phosphorsuperchlorid.
Phosphors. Phenyloxyd, untersucht von Glutz CXLIII, 192.
Phosphors. Zinkoxyd und phosphors. Zinkoxyd-Ammoniak, Mittheilung darüber von Heintz CXLIII, 356.

Phosphorsuperchlorid PCl_5, über die Dampfdichte desselben, von Cahours CXLI, 42; über die Dissociation desselben, von Naumann Suppl. V, 358.
Phtalsäure, über die Addition von Wasserstoff, von Graebe und Born CXLII, 330; über das Verhalten derselben beim Durchgang durch den thierischen Organismus, von Graebe und Schultzen CXLII, 349.
Phtalsäurechlorid, untersucht von Wischin CXLIII, 259.
Phtals. Aethyl, untersucht von Graebe und Born CXLII, 344.
Phtalschwefelsäure, untersucht von Löw CXLIII, 257.
Physostigmin, untersucht von Hesse CXLI, 82; über die Darstellung desselben, von Vée CXLI, 86.
Pikrins. Aethyl, untersucht von Müller und Stenhouse CXLI, 79.
Platin, über die Abscheidung des reinen, von Schneider Suppl. V, 261; über das Absorptions- und Durchlassungs-Vermögen des Platins für Gase, von Graham Suppl. V, 33.
Polymerie: über Condensation und Polymerie, von Baeyer Suppl. V, 79.
Propargyläther, Vorlesungsversuch mit demselben nach Baeyer CXLII, 326.
Propionitril, über die Einwirkung des Broms, von Engler CXLII, 65.
Propionsäure, über das Verhalten zu Oxydationsmitteln, von Chapman und Thorp CXLII, 164.
Propions. Kalk: über die Producte der trockenen Destillation des mit ameisens. Kalk gemischten, von Siersch CXLII, 115.
Propylalkohol vgl. Isopropylalkohol.
Propylamin, über die Darstellung aus Cyanäthyl und die Umwandlung zu Propylalkohol, von Siersch CXLIV, 137; über das Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 176.
Propylen, über die Einwirkung des übermangansauren Kali's, von Truchot CXLI, 109, von Berthelot Suppl. V, 97.
Propylenglycol: über die Umwandlung des Monochlorhydrins zu Propylenglycol und Milchsäure, von Buff Suppl. V, 247.
Propyljodür, vgl. Isopropyljodür.
Protocatechusäure, untersucht von Barth CXLII, 246
Pseudobutylalkohol, tertiärer, vgl. Trimethylcarbinol; primärer, vgl. Isobutylalkohol.
Pseudo-Harnstoff der Hexylenreihe, untersucht von Chydenius Suppl. V, 255.
Pseudomorphin, untersucht von Hesse CXLI, 87.
Pseudopropylcarbinol vgl. Isobutylalkohol.
Pyrogallussäure, über die Einwirkung von Brom, von Hlasiwetz CXLII, 249.
Pyrokatechin aus Buchenholztheer-Kreosot erhalten von Gorup-Besanez CXLIII, 168.
Pyrotraubensäure vgl. Brenztraubensäure.

Q.

Quadri-Verbindungen vgl. *Tetra*-Verbindungen.
Quercetin: über die Constitution desselben und seiner Derivate, von Hlasiwetz CXLIII, 298.

R.

Radicale vgl. Alkoholradicale.
Ratanhiagerbsäure, untersucht von Grabowski CXLIII, 274.
Ratanhiaroth, untersucht von Grabowski CXLIII, 274.
Respiration: über Kohlensäureausscheidung und Sauerstoffaufnahme während des Wachens und Schlafens bei dem Menschen,

von Pettenkofer und Voit CXLI, 295.
Reten, über die Bildung desselben aus Acetylen, von Berthelot CXLI, 183.
Rhodanverbindungen des Chroms, vgl. bei Chrom.
Rufigallussäure, über ein Derivat derselben, von Malin CXLI, 345.

S.

Säuren : über die Chlorsubstitutionsproducte fetter Säuren, von Schlebusch CXLI, 322; über einige neue Derivate der fetten Säuren, von Gal CXLII, 370; über die Verwandlung aromatischer Monamine in kohlenstoffreichere Säuren, von Hofmann CXLII, 121; über Isomerieen der aromatischen Säuren, von Hübner, Ohly und Philipp CXLIII, 230; über das Verhalten der aromatischen Säuren beim Durchgang durch den thierischen Organismus, von Graebe und Schultzen CXLII, 345; Synthese organischer Säuren (mittelst chloriger Säure) nach Carius CXLII, 129; Beiträge zur Kenntniſs der zweibasischen Säuren, von Claus CXLI, 49; Untersuchungen über Säuren der Milchsäure-Reihe, von Frankland und Duppa CXLII, 1; über Constitution und Zusammenhang der organischen Säuren, die neben Θ und H 3At. C enthalten, von Wichelhaus CXLIII, 1, CXLIV, 351.
Salicylsäure, über die Einwirkung von Bromphosphor, von Hübner, Ohly und Philipp CXLIII, 251.
Schwefeläthyl, über die Einwirkung von Salpetersäure, von Saytzeff CXLIV, 153.
Schwefelamyläthyl, über die Einwirkung von Jodmethyl, von Saytzeff CXLIV, 145.
Schwefelcyanverbindungen des Chroms, vgl. bei Chrom.
Schwefelmethyl, über die Einwirkung von Salpetersäure, von Saytzeff CXLIV, 148.
Schwefelphenyl vgl. Phenylbisulfür.
Schwefelsäurehydrat, über die Dissociation desselben, von Naumann Suppl. V, 349.
Schwefels. Aethyl : über die Einwirkung von Jodäthyl und Zink, von Claus CXLI, 228.
Schwefligs. Aethyl, über die Darstellung desselben, von Warlitz CXLIII, 72.
Schwefligs. Uranid - Doppelsalze, untersucht von Scheller CXLIV, 238.
Schwefligsäurechlorid, über die Darstellung und Einwirkung auf Cyansilber, Zinkäthyl und Benzol, von Gauhe CXLIII, 263.
Schwefligsäurecyanid, untersucht von Gauhe CXLIII, 264.
Schweinefett, Zusammensetzung nach Schulze und Reinecke CXLII, 200.
Sebacins. Aethyl : über die Einwirkung von Jodäthyl und Zink, von Claus CXLI, 65.
Seidenraupen-Krankheit vgl. bei Maulbeerblätter.
Siedepunkte : über die der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} von Kopp Suppl. V, 315.
Silber : über das Absorptionsvermögen des Silbers für Gase, von Graham Suppl. V, 69; über Argentür- und Argentidhydrat, von Weltzien CXLII, 105.
Silberspiegel : Anfertigung derselben nach Liebig Suppl. V. 257.
Silicium : über das Siliciumchloroform und dessen Derivate, von Friedel und Ladenburg CXLIII, 118.
Siliciumwasserstoff, untersucht von Friedel und Ladenburg CXLIII, 124.
Spec. Gewicht vgl. bei Gewicht.
Spiegel vgl. Silberspiegel.
Stanndimethyldiäthyl, untersucht von Morgunoff CXLIV, 157.
Steinkohlentheer : Untersuchung

über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers von Beilstein CXLIV, 257, von Berthelot Suppl. V, 367.
Stilben, über die Bildung desselben aus Bromtoluol, von Fittig CXLI, 159.
Styphninsäure: über die Darstellung, die Einwirkung des Chlors und den Aethyläther, von Stenhouse CXLI, 224.
Styrolen, über die Bildung desselben aus Acetylen, von Berthelot CXLI, 181; Bildung aus Benzol und Aethylen nach Berthelot CXLII, 257; Styrolen aus Steinkohlentheer untersucht von Berthelot Suppl. V, 368; über die isomeren Zustände des Styrolens, von Berthelot CXLI, 377; über die Einwirkung der Hitze auf das reine oder mit Wasserstoff oder anderen Kohlenwasserstoffen gemischte Styrolen, von Berthelot CXLII, 259; über die Einwirkung von übermangans. Kali, von Berthelot Suppl. V, 99.
Succinoweinsäureäther, untersucht von Perkin Suppl. V, 281.
Sulfobenzid: über die Einwirkung des Chlors, von Otto CXLI, 93.
Sulfobenzolbromür und Sulfobenzolamid, untersucht von Otto CXLI, 372.
Sulfobenzolcyanür, Notiz über die Darstellung desselben, von Otto CXLIII, 228.
Sulfochlorbenzolsäure und Derivate derselben, untersucht von Otto CXLIII, 100; vgl. Chlorphenylschwefelsäure.
Sulfophenylenäthylen, untersucht von Otto CXLIII, 210.
Sulfotoluolbromür, untersucht von Otto CXLII, 98.
Sulfotoluols. Aethyl, untersucht von Otto CXLIII, 219.
Sulfotoluylenäthylen, untersucht von Otto CXLIII, 210, 216.
Sulfoxenol, untersucht von Yssel de Schepper CXLIV, 257.
Syntonin, Untersuchung desselben von Schwarzenbach CXLIV, 68.

T.

Tannenholz, über die Constitution desselben, von Erdmann Suppl. V, 223.
Tantalchlorid, untersucht von Deville und Troost CXLIV, 358.
Ter-Verbindungen vgl. *Tri*-Verbindungen.
Tetrachlorbenzol, untersucht von Otto CXLI, 105.
Tetrachlorguajacon, untersucht von Gorup-Besanez CXLIII, 159.
Tetrachlorkreoson, untersucht von Gorup-Besanez CXLIII, 161.
Tetranitrodinaphtyl, untersucht von Lossen CXLIV, 83.
Thallium, über die Gewinnung desselben, von Wöhler CXLII, 263; über den Isomorphismus des überchlors. Salzes mit dem entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalz, von Roscoe CXLIV, 127; Verbindung von Thalliumchlorür mit Eisenchlorid, untersucht von Wöhler CXLIV, 250.
Thee, über die Bestandtheile desselben, von Hlasiwetz CXLII, 233.
Thermostat, beschrieben von Bunsen CXLI, 284.
Thialdine, über die allgemeine Formel derselben, von Schiff Suppl. V, 331.
Thionessal, untersucht von Fleischer CXLIV, 192.
Thionylchlorid u. a. vgl. Schwefelsäurechlorid u. a.
Titansäure, über die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor, von Tüttschew CXLI, 111; über die Hydrate der Titansäure, von Demselben CXLI, 114.
Toluidin: über die Producte der Destillation von Toluidin mit Oxalsäure, von Hofmann CXLII, 125; über die Einwirkung von Wasserstoff entziehenden Agentien, von de Laire, Girard und Chapoteaut CXLII, 309.
Toluol (Toluen), über das spec.

Gew. und die Ausdehnung desselben, von Louguinine Suppl. V, 297; über die Einwirkung der Hitze auf das reine oder mit anderen Kohlenwasserstoffen gemischte Toluol, von Berthelot CXLII, 254; über das gebromte Toluol, von Canniszaro CXLI, 198; über das Verhalten des Toluols gegen Brom, von Beilstein CXLIII, 369; vgl. Momobromtoluol; über ein Chlorderivat des Toluols, von Pieper CXLII, 304.
Toluolschweflige Säure, untersucht von Otto CXLII, 92.
Tolylchlorür, untersucht von Vollrath CXLIV, 261.
Tolylmercaptan, untersucht von Vollrath CXLIV, 264.
Tolylsäure: Verwandlung des Toluidins zu derselben, nach Hofmann CXLII, 126.
Traubensäure: Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorverbindungen der Säureradicale auf den Aether und die Säure, von Perkin Suppl. V, 274.
Tribenzylamin, untersucht von Limpricht CXLIV, 307.
Trichlordracylsäure, untersucht von Janasch CXLII, 301.
Trichlorhydrin, über die Einwirkung von Ammoniak, von Engler CXLII, 77.
Trichlorphenomalsäure, untersucht von Carius CXLII, 129.
Trichlorxylol, untersucht von Holleman CXLIV, 270.
Trimesinsäure, untersucht von Fittig CXLI, 153.
Trimethylcarbinol und Derivate desselben, untersucht von Butlerow CXLIV, 1; über das Vorkommen desselben unter den Gährungsproducten, von Butlerow CXLIV, 34.
Trimethylformen, untersucht von Butlerow CXLIV, 10.
Trinitroxylol, untersucht von Luhmann CXLIV, 276.
Trinitromesitylen, untersucht von Fittig CXLI, 134.
Trixylylamin, untersucht von Janasch CXLII, 303.
Tyrosin, über das Verhalten desselben beim Durchgang durch den thierischen Organismus, von Graebe und Schultzen CXLII, 350.

U.

Ueberchlors. Thallium, untersucht von Roscoe CXLIV, 127.
Uebermangans. Kali, über das Verhalten der Lösung zu Wasserstoffhyperoxyd, von Swiontkowski CXLI, 205.
Unterchlorige Säure, über die Einwirkung auf fette Säuren, von Schlebusch CXLI, 322.
Unterjodige Säure: über dieselbe und ihre directen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen, von Lippmann Suppl. V, 124.
Uran: über einige schwefligsaure Doppelsalze desselben, von Scheller CXLIV, 288.

V.

Valeriansäure: über das Verhalten zu Oxydationsmitteln, von Chapman und Thorp CXLII, 166; über einige Derivate der Valeriansäure, von Schlebusch CXLI, 323.
Valerians. Amyl, über das Verhalten zu wässeriger Chromsäure, von Chapman und Thorp CXLII, 173.
Valerolactinsäure, untersucht von Schlebusch CXLI, 324.
Valerylen: über einige neue Derivate desselben, von Reboul CXLIII, 321; über die Polymeren desselben, von Reboul CXLIII, 372.
Verbindungen: über die Molecularvolumina flüssiger Verbindungen, von Meyer Suppl. V, 129; über relative Gröfse der Mole-

cule, von Naumann Suppl. V, 252; über die Oxydation organischer Verbindungen vgl. bei Oxydation.
Versilberung des Glases nach Liebig's Verfahren Suppl. V, 257.
Violanilin, untersucht von de Laire, Girard und Chapoteaut CXLII, 309.
Viridinsäure, über eine neue Bildungsweise derselben, von Cech CXLIII, 366.
Vitellin, untersucht von Schwarzenbach CXLIV, 64.
Volum vgl. Molecularvolum.

W.

Wärme, specifische : über die der Gase für gleiche Volume bei constantem Druck, von Naumann CXLII, 265.
Wasserstoffhyperoxyd, über das Verhalten zu der Lösung von übermangans. Kali, von Swiontkowski CXLI, 205.
Weinsäure, über die Basicität derselben (Untersuchung der Einwirkung von Chlorverbindungen der Säureradicale u. a. auf den Aether und die Säure), von Perkin Suppl. V, 274; Verfahren zur Scheidung rechtsdrehend- und linksdrehend-weins. Salze, von Gernez CXLIII, 376.

X.

Xylendiamin, untersucht von Luhmann CXLIV, 275.
Xylidin, untersucht von Deumeland t CXLIV, 273.
Xylol (Xylen), über das spec. Gew. und die Ausdehnung desselben, von Louguinine Suppl. V, 298; Beiträge zur Kenntnifs des Xylols, von Beilstein CXLIV, 257; über die Oxydation desselben, von Beilstein und Kreusler CXLIV, 165; über die Einwirkung des Chlors, von Vollrath CXLIV, 261.
Xylolschwefelsäure, Darstellung der ihr entsprechenden Chlorverbindung, von Yssel de Schepper CXLIV, 258.
Xylylsäure vgl. Alpha-Xylylsäure.
Xylylsulfhydrat, untersucht von Yssel de Schepper CXLIV, 257.

Z.

Zersetzung, vgl. Dissociation.
Zimmtsäure : über einige Derivate der Zimmtsäure, von Glaser CXLIII, 325; über das Verhalten derselben beim Durchgang durch den thierischen Organismus, von Graebe und Schultzen CXLII, 349.
Zink : über Phosphorsäure-Verbindungen des Zinks, von Heintz CXLIII, 356.
Zinkmethyl, über die Nichtgiftigkeit desselben, von Butlerow CXLIV, 39.
Zinn, Verbb. mit organischen Radicalen vgl. Stanndimethyldiäthyl.

Autorenregister.

B.

Baeyer (A.), über die Mellithsäure CXLI, 271.
—, über das Neurin CXLII, 322.
—, ein Vorlesungsversuch CXLII, 326.
—, über Condensation und Polymerie Suppl. V, 79.
Barth (L.), über die Protocatechusäure CXLII, 246.
Bassett (H.), über Julin's Chlorkohlenstoff Suppl. V, 340.
Beilstein (F.), über das Verhalten des Toluols gegen Brom CXLIII, 369.
—, Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers (zur Kenntnifs des Xylols) CXLIV, 257.
Beilstein (F.) und Kreusler, über Para-Nitrotoluylsäure und deren Derivate CXLIV, 163.
Berthelot (M.), über die Polymeren des Acetylens CXLI, 173.
—, über die isomeren Zustände des Styrolens CXLI, 377.
—, über die Einwirkung der Hitze auf das Benzin und auf analoge Kohlenwasserstoffe CXLII, 251.
Berthelot (M.), über die Einwirkung des Kaliums auf die Kohlenwasserstoffe CXLIII, 97.
—, neues Verfahren zur Synthese der Oxalsäure und homologer Säuren Suppl. V, 95.
—, über verschiedene Kohlenwasserstoffe in dem Steinkohlentheer Suppl. V, 367.
Bettendorff (A.), allotropische Zustände des Arsens CXLIV, 110.
Bigot (C.) und Fittig, über einige neue, durch Synthese dargestellte Kohlenwasserstoffe CXLI, 160.
Born (O.) und Graebe, vgl. Graebe und Born.
Braun (C. D.), über die Bildungsweise einiger Kobaltaminverbindungen CXLII, 50.
Buchanan (J. Y.), über einige Derivate der Isäthionsäure Suppl. V, 378.
Buff (H. L.), Umwandlung von Monochlorhydrin in Propylenglycol und Milchsäure, und von Dichlorhydrin in Isopropylalkohol und Aceton Suppl. V, 247.
Bunsen (R.), Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen und Gasen CXLI, 273.

Butlerow (A.), über die Derivate von Trimethylcarbinol (von tertiärem Pseudobutylalkohol); Isomerie der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} und der Butylene C_4H_8; Isobutylalkohol (der primäre Pseudobutylalkohol oder Pseudopropylcarbinol) CXLIV, 1.
—, kleinere Mittheilungen (Einwirkung von Wasser auf die Chlorüre einiger Alkoholradicale; Vorkommen von tertiärem Pseudobutylalkohol unter den Gährungsproducten; Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodüre der Alkoholradicale; Krystallform des Hexamethylenamins; Nichtgiftigkeit des Zinkmethyls; Bereitung von Glycolchlorhydrin nach der Methode von Carius) CXLIV, 33.
Butlerow (A.) und Ossokin, über das Glycoljodhydrin und eine neue synthetische Bildungsweise von Alkoholen; vorläufige Mittheilung CXLIV, 42.

C.

Cahours (A.), Untersuchungen über die Dampfdichten CXLI, 39.
Cannizzaro (S.), über das gebromte Toluen CXLI, 198.
Carius (L.), Synthese organischer Säuren CXLII, 129.
—, Chlorigsäure-Anhydrid und Benzol CXLIII, 315.
Cech (O.), eine neue Bildungsweise der Viridinsäure CXLIII, 366.
Chapman (E. T.), über die Synthese des Butylens CXLIV, 255.
Chapman (E. T.) und Thorp, über die Beziehungen zwischen den Producten stufenweiser Oxydation und der Molecularconstitution der oxydirten Körper CXLII, 162.
Chapoteaut (P.), de Laire und Girard, vgl. Laire, Girard und Chapoteaut.
Chydenius (J. J.), über die brom- und chlorhaltigen Verbindungen des Cetens und die Derivate derselben CXLIII, 267.
—, über den Pseudo-Harnstoff der Hexylenreihe Suppl. V, 255.
Claus (A.), Beiträge zur Kenntnifs der zweibasischen Säuren CXLI, 49.
—, über die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf den Schwefelsäureäther CXLI, 228.
Crafts (J. M.), über die Aether der Säuren des Arsens Suppl. V, 218.

D.

Darmstaedter (L.), Notiz über einige Goldverbindungen Suppl. V, 127.
Deumelandt (G.), Xylidin CXLIV, 273.
Deville (H. Sainte-Claire), Bemerkungen über die Dampfdichten CXLI, 45.
Deville (H. Sainte-Claire) und Troost, über die chlor- und sauerstoffhaltigen Verbindungen des Niobs und des Tantals CXLIV, 357.
Duppa (B. F.) und Frankland, vgl. Frankland und Duppa.
Dusart (L.), zur Geschichte der Phenole CXLIV, 124.

E.

Engler (C.), über die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile CXLII, 65.
—, über die Einwirkung des Ammoniaks auf Trichlorhydrin CXLII, 77.
Erdmann (J.), über die Constitution des Tannenholzes Suppl. V, 223.
Erlenmeyer (E.), über die relative Constitution des Gährungs-

Butyl- und Amylalkohols Suppl. V, 337.

F.

Fittig (R.), Untersuchungen über das Mesitylen CXLI, 129.
—, nachträgliche Bemerkung zu der Abhandlung : Ueber das Ditolyl, eine neue, mit dem Dibenzyl isomerische Verbindung CXLI, 158.
Fittig (R.) und Bigot, vgl. Bigot und Fittig.
Fittig (R.) und König, über das Aethyl- und Diäthylbenzol CXLIV, 277.
Fitz (A.) und Ladenburg, vgl. Ladenburg und Fitz.
Fleischer (M.), über das Thionessal CXLIV, 192.
Foster (C. G.) und Matthiessen, vgl. Matthiessen und Foster.
Frankland (E.) und Duppa, Untersuchungen über Säuren der Milchsäure-Reihe CXLII, 1.
Friedel (C.) und Ladenburg, über die Synthese eines Kohlenwasserstoffs und dessen Constitution CXLII, 310.
—, über das Siliciumchloroform und dessen Derivate CXLIII, 118.

G.

Gal (H.), über einige neue Derivate der fetten Säuren CXLII, 370.
Gauhe (Fr.), über Schwefligsäurecyanid und andere Zersetzungsproducte des Schwefligsäurechlorids CXLIII, 263.
Gautier (A.), über die Darstellung der Chlorverbindungen des Cyans CXLI, 122.
—, über die Einwirkung des Chlorwasserstoffs u. a. auf das Aethyl- und Methylcyanür CXLII, 289.
Gernez, Verfahren zur Scheidung rechtsdrehend- und linksdrehendweinsaurer Salze CXLIII, 376.
Gescher (A.), über Kupferhypersulfidammonium CXLI, 350; vgl. CXLIII, 375.
Girard, de Laire und Chapoteaut, vgl. Laire, Girard und Chapoteaut.
Glaser (C.), über die Umwandlung des Anilins zu Azobenzol CXLII, 364.
—, Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure CXLIII, 325.
Glutz, über Phenylsäure und einige Abkömmlinge derselben CXLIII, 181.
—, einfache Darstellung der Chlorsalylsäure CXLIII, 194.
Gorup-Besanez (E. v.), Notiz über Amidovaleriansäure CXLII, 374.
—, ein Vorlesungsversuch CXLII, 376.
—, Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheer-Kreosot CXLIII, 129.
Grabowski (Gr. A.), Ratanhiagerbsäure CXLIII, 274.
—, Filixsäure CXLIII, 279.
Grabowski (Gr. A.) und Hlasiwetz, vgl. Hlasiwetz und Grabowski.
Graebe (C.), über eine neue Bildungsweise der Methylsalicylsäure CXLII, 327.
Graebe (C.) und Born, über Hydrophtalsäure CXLII, 330.
Graebe (C.) und Schultzen, über das Verhalten der aromatischen Säuren beim Durchgang durch den thierischen Organismus CXLII, 345.
—, über Methoxybenzoësäure CXLII, 350.
Graham (Th.), über die Absorption und dialytische Scheidung der Gase durch colloïdale Scheidewände Suppl. V, 1.
Grimaux (E.), über die bromhaltigen Derivate der Gallussäure Suppl. V, 233.
Grimaux (E.) und Lauth, vgl. Lauth und Grimaux.

H.

Hadow (E. A.), über die Nitroprussid - Verbindungen CXLI, 125.
Haufsknecht (O.), über einige Derivate der Erucasäure CXLIII, 40.
Heintz (W.), über die Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf Monochloressigsäureäther CXLI, 355.
—, über phosphorsaures Zinkoxyd und phosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak CXLIII, 356.
—, Notiz über die Darstellung des diglycolsauren Kalks CXLIV, 91.
—, über die Einwirkung des trockenen kohlensauren Natrons auf den Monochloressigsäureäther, über den Diglycolsäureäther und das Diglycolsäurediamid CXLIV, 95.
Hesse (O.), Physostigmin CXLI, 82.
—, Beitrag zur Kenntnifs des Pseudomorphins CXLI, 87.
Hlasiwetz (H.), über einige Gerbsäuren CXLII, 219.
—, über die Bromderivate der Gallussäure, Pyrogallussäure und Oxyphensäure CXLII, 249.
—, über die Hydrokaffeesäure und die Hydroparacumarsäure CXLII, 353.
—, Chinovagerbsäure CXLIII, 273.
—, über die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze CXLIII, 290.
Hlasiwetz (H.) und Grabowski, über die Carminsäure CXLI, 329.
Hofmann (A. W.), Verwandlung aromatischer Monamine in kohlenstoffreichere Säuren CXLII, 121.
—, über eine neue Reihe von Homologen der Cyanwasserstoffsäure CXLIV, 114.
Holleman (W.), Di- und Trichlorxylol CXLIV, 268.
Huber (C.), vorläufige Notiz über einige Derivate des Nicotins CXLI, 271.
Hübner (H.), Ohly und Philipp, über Isomerieen der aromatischen Säuren CXLIII, 230.

J.

Janasch (P.), über Trichlordracylsäure CXLII, 301.
—, über Trixylylamin CXLII, 303.

K.

König (J.) und Fittig, vgl. Fittig und König.
Kolbe (H.), über Aetherschwefelsäuren und ätherschweflige Säuren CXLIII, 64.
Kopp (H.), Bemerkungen zu Louguinine's Abhandlung über das spec. Gewicht und die Ausdehnung des Benzols und seiner Homologen Suppl. V, 303.
—, über die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} Suppl. V, 315.
Kreusler (U.) und Beilstein, vgl. Beilstein und Kreusler.

L.

Ladenburg (A.), Synthese der Anissäure und einer mit ihr homologen Säure CXLI, 241.
Ladenburg (A.) und Fitz, über einige Derivate der Paraoxybenzoësäure CXLI, 247.
Ladenburg (A.) und Friedel, vgl. Friedel und Ladenburg.
Ladenburg (A.) und Leverkus, über die Constitution des Anethols CXLI, 260.

Laire (G. de), Girard und Chapoteaut, zur Kenntnifs der Farbstoffe aus Steinkohlentheer CXLII, 306.
Lauth (Ch.) und Grimaux, Untersuchungen über das Benzylchlorür CXLIII, 79.
Leverkus (C.) und Ladenburg, vgl. Ladenburg und Leverkus.
Lieben (A.), Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers CXLI, 236.
Liebig (J. v.), die Entwickelung der Ideen in der Naturwissenschaft CXLI, 1.
—, über den Kochsalzgehalt von Extractum Carnis CXLI, 266.
—, Versilberung von Glas Suppl. V, 257.
Limpricht (H.) über die Amine des Benzylalkohols CXLIV, 304.
Linnemann (E.), über die Umwandlung der einfach-gebromten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} in die Ketone der Fettsäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt CXLIII, 347.
—, über die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern CXLII, 111, CXLIV, 129.
—, über die Umwandlung der Aminbasen in die zugehörigen einatomigen Alkohole CXLIV, 129.
Lippmann (E.), über die unterjodige Säure und ihre directen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen Suppl. V, 124.
Lippmann (E.) und Louguinine, vgl. Louguinine und Lippmann.
Loew (O.), über Phtalschwefelsäure CXLIII, 257.
Lossen (F.), über einige Oxydationsproducte des Naphtalins CXLIV, 71.
Louguinine (V.), über die Ausdehnung und das spec. Gewicht des Benzols und seiner Homologen Suppl. V, 295.
Louguinine (V.) und Lippmann, neues Verfahren zur Darstellung des Cymens aus Campher Suppl. V, 260.
Luhmann (E.), Di- und Trinitroxylol CXLIV, 274.
Lunge (G.), über Boronatrocalcit CXLI, 379.

M.

Malin (G.), über ein Derivat der Rufigallussäure CXLI, 345.
—, Filixgerbsäure CXLIII, 276.
Matthiessen (A.) und Foster, über die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte Suppl. V, 332.
Menzner (E.), über die Salze der Phenyloxydschwefelsäure CXLIII, 175.
Meyes (Th.), über Oxyäthylendisulfonsäure und eine neue Bildung der Isäthionsäure CXLIII, 196.
—, Untersuchung einiger Salze der Cyanessigsäure CXLIII, 201.
Meyer (L.), über die Molecularvolumina chemischer Verbindungen Suppl. V, 129.
Morgunoff (N.), über das Stanndimethyldiäthyl CXLIV, 157.
Mühlhäuser (A.), über die Einwirkung von Cyankalium auf Binitronaphtalin CXLI, 214.
Müller (H.) und Stenhouse, vgl. Stenhouse und Müller.

N.

Naumann (A.), über specifische Wärme der Gase für gleiche Volume bei constantem Drucke CXLII, 265.
—, über die Geschwindigkeit der Bewegungen der Atome CXLII, 284.
—, über relative Gröfse der Molecule Suppl. V, 252.
—, über Dissociation Suppl. V, 341.

O.

Ohly (J.), Hübner und Philipp, vgl. Hübner, Ohly und Philipp.

Oppenheim (A.), über den Allyläthyläther CXLII, 264.

Ossokin (M.) und Butlerow, vgl. Butlerow und Ossokin.

Otto (R.), über die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid CXLI, 93.

—, über die benzolschweflige Säure CXLI, 365.

—, über toluolschweflige Säure CXLII, 92.

—, einfaches Verfahren zur Darstellung eines krystallinischen Chromoxyds CXLII, 102.

—, über Sulfochlorbenzolsäure und einige Derivate derselben CXLIII, 100.

—, über die bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure und ihrer Homologen auftretenden Nebenproducte CXLIII, 205.

—, Notiz über die Darstellung von Sulfobenzolcyanür CXLIII, 228.

P.

Perkin (W. H.), über die Basicität der Weinsäure Suppl. V, 274.

Pettenkofer (M. v.) und Voit, über Kohlensäureausscheidung und Sauerstoffaufnahme während des Wachens und Schlafens beim Menschen CXLI, 295.

Philipp (O.), Hübner und Ohly, vgl. Hübner, Otto und Philipp.

Pieper (O.), über ein Chlorderivat des Toluols CXLII, 304.

R.

Reboul (E.), über einige neue Derivate des Valerylens CXLIII, 321.

—, über die Polymeren des Valerylens CXLIII, 372.

Reboul (E.) und Truchot, über einen mit dem Aethylamyläther isomeren Aether: das Amylenäthylat, und Beobachtungen bezüglich der Bildung der gemischten Aether CXLIV, 241.

—, Untersuchungen über die Isomerie in der Acetylenreihe CXLIV, 246.

Regnault (V.), über die specifische Wärme des Graphits CXLI, 118.

Reichenbach (E.), Untersuchungen über die Zusammensetzung der Maulbeerblätter in besonderer Beziehung auf die Seidenraupen-Krankheit CXLIII, 83.

Reinecke (A.) und Schulze, vgl. Schulze und Reinecke.

Rembold (O.), Chinagerbsäure CXLIII, 270.

—, Gerbsäure der Granatwurzelrinde CXLIII, 285.

Roesler (J.), über einige Chromidschwefelcyanverbindungen CXLI, 185.

Roscoe (H. E.), über den Isomorphismus des überchlorsauren Thalliums mit dem überchlorsauren Kalium und Ammonium CXLIV, 127.

Rubien (E.), über Oenanthyliden und Capryliden CXLII, 294.

S.

Saytzeff (A.), über die Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefelamyläthyl CXLIV, 145.

—, über die Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelmethyl und Schwefeläthyl CXLIV, 148.

Scheller (L.), über einige Doppelsalze des Uranidsulfits CXLIV, 238.
Schiff (H.), über ammoniakalische Isatinderivate CXLIV, 45.
—, Untersuchungen über die Borsäureäther Suppl. V, 154.
—, über Aldehydbasen Suppl. V, 329.
Schlebusch (W.), über Chlorsubstitutionsproducte fetter Säuren CXLI, 322.
Schneider (W. v.), über Abscheidung des reinen Platins und Iridiums Suppl. V, 261.
Schorlemmer (C.), zur Kenntnifs der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} CXLIV, 184.
Schröder (H.), über die Hypogäsäure CXLIII, 22.
Schultzen (O.) und Graebe, vgl. Graebe und Schultzen.
Schulze (E.) und Reinecke, über die Elementarzusammensetzung der thierischen Fette, insbesondere der Fette vom Schaf, Rind und Schwein CXLII, 191.
Schwarzenbach, über Aequivalenzverhältnisse der Eiweifskörper CXLIV, 62.
Siersch (A.), über die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern CXLII, 111.
—, Umwandlung des Aethylalkohols in Propylalkohol CXLIV, 137.
Soret (J. L.), Untersuchungen über die Dichtigkeit des Ozons Suppl. V, 148.
Städeler (G.), über die Constitution der Phenylschwefelsäure CXLIV, 295.
Stenhouse (J.), über Styphninsäure- oder Oxypikrinsäureäther CXLI, 224.
—, über den Chrysamminsäureäther CXLIII, 367.
Stenhouse (J.) und Müller, über Pikrinsäureäther CXLI, 79.
—, über die Chrysamminsäure CXLII, 86.
Swiontkowski (L.), über das Verhalten der Kaliumpermanganatlösung gegen Wasserstoffperoxyd CXLI, 205.

T.

Tenner (A.), über den Kochsalzgehalt von Extractum Carnis CXLI, 265.
Than (C.), über das Kohlenoxysulfid Suppl. V, 236.
Thorp (W.) und Chapman, vgl. Chapman und Thorp.
Troost (L.) und Deville, vgl. Deville und Troost.
Truchot (P.), über die Oxydation der Radicale der zweiatomigen Alkohole mittelst übermangansauren Kali's CXLI, 108.
Truchot und Reboul, vgl. Reboul und Truchot.
Tüttschew (J.), zur Kenntnifs der Titansäure CXLI, 111.

U.

Ullik (F.), Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze CXLIV, 204, 320.

V.

Vée, über die Darstellung des Alkaloïds der Calabar-Bohne CXLI, 86.
Voit (K.) und Pettenkofer, vgl. Pettenkofer und Voit.
Vollrath (A.), Chlorxylol, Chlortolyl und Derivate CXLIV, 261.

W.

Warlitz (R.), über die der Aethylschwefelsäure isomere ätherschweflige Säure CXLIII, 72.

Weinhold (C.), über Oxyphenylendisulfonsäure CXLIII, 58.
Weltzien (C.), über das Argentür- und Argentidhydrat CXLII, 105.
—, über die Bildung des Ozons CXLII, 107.
Wichelhaus (H.), über Constitution und Zusammenhang der organischen Säuren, die neben O und H 3 Atome C enthalten CXLIII, 1; CXLIV, 351.
Wilm (Th.), über Itaweinsäure, eine Isomere der Citraweinsäure CXLI, 28.
Wischin (G.), über Phenylendiäthylaceton und Aethylendiäthylaceton CXLIII, 259.
Wöhler (F.), über das sogenannte graphitförmige Bor CXLI, 268.
—, Notiz über die Gewinnung von Thallium CXLII, 263.
—, Verbindung von Thalliumchlorür mit Eisenchlorid CXLIV, 250.
—, zur Kenntnifs des Ceriums CXLIV, 251.
Wurtz (A.), über eine neue Klasse zusammengesetzter Ammoniake CXLII, 359.
—, Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole CXLIV, 121.
—, über die Synthese des Methylallyls CXLIV, 234.

Y.

Yssel de Schepper (H.), Xylylsulfhydrat (Sulfoxenol) $C_8H_{10}S$ CXLIV, 257.

Z.

Zwenger (C.), über Melilotsäure und deren künstliche Darstellung aus Cumarin Suppl. V, 100.

Ausgegeben den 31. December 1867.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.